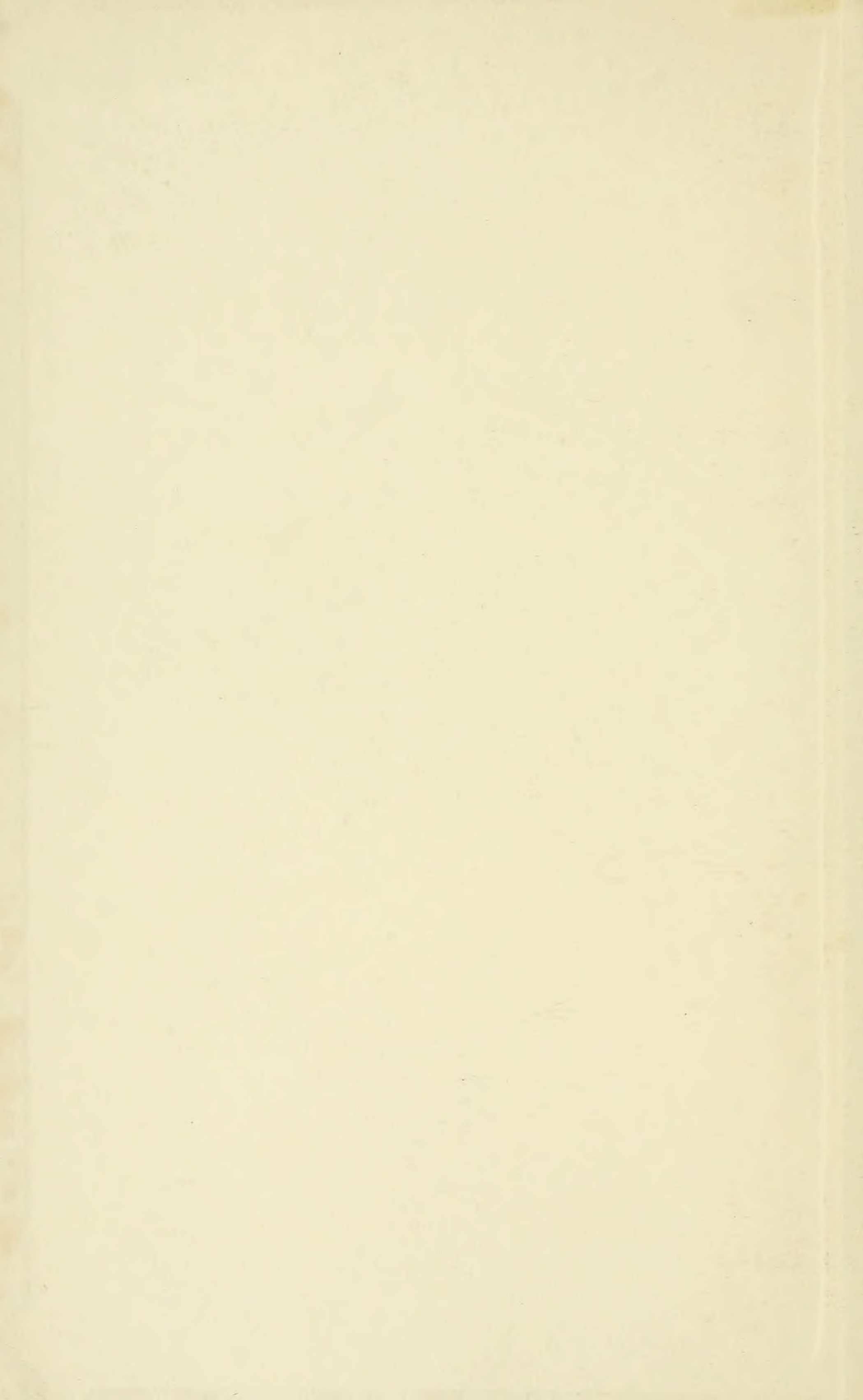
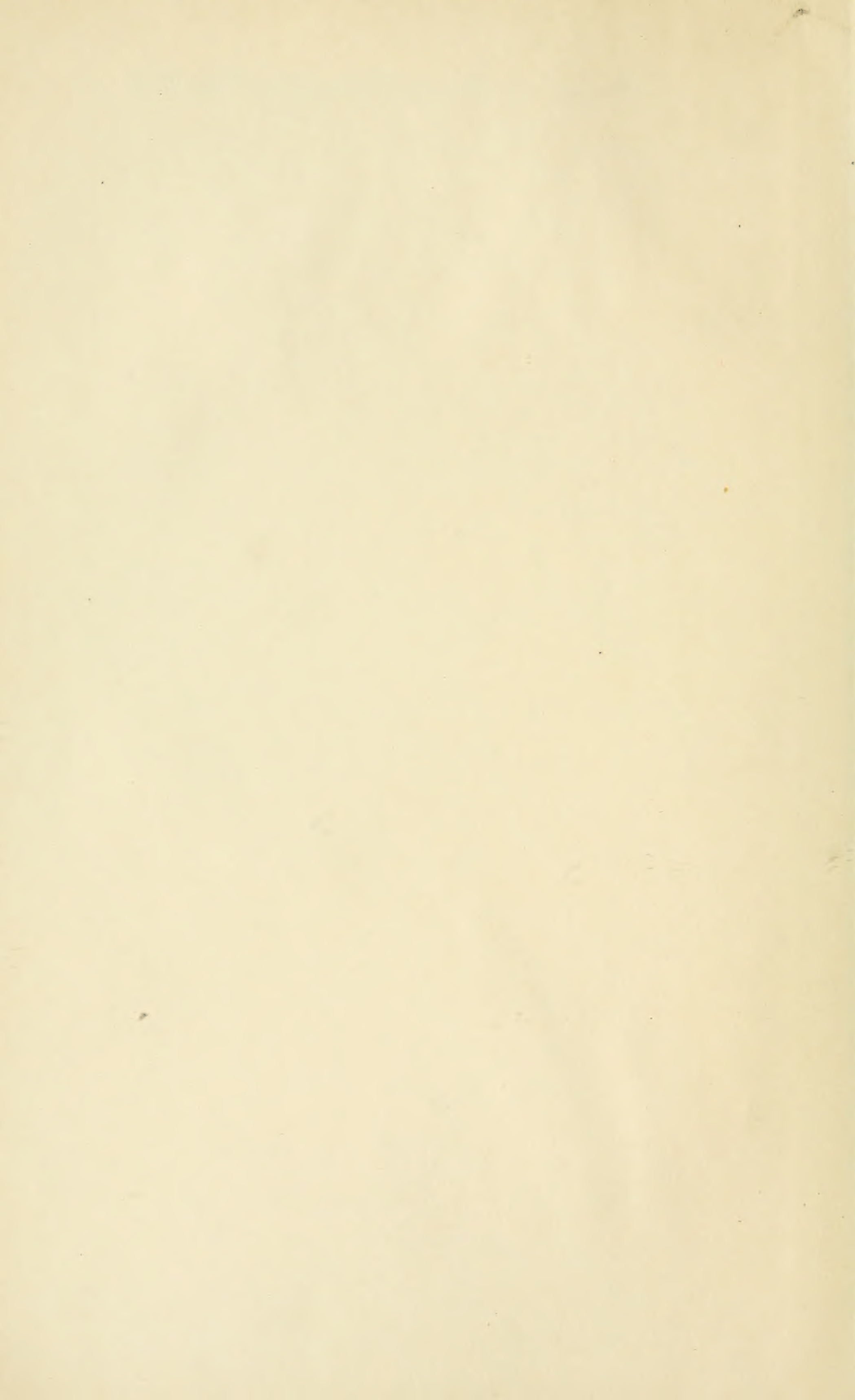






HANDBUCH

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein,
Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch,
Dr. Lange, Prof. Dr. Prausnitz

HERAUSGEGEBEN VON

DR. O. DAMMER.

FÜNF BÄNDE.

I. Band.

MIT 191 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1895.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

Das vorliegende Handbuch der Chemischen Technologie soll eine Mittelstellung einnehmen zwischen den neueren Lehrbüchern, die ausschliesslich für Studirende geschrieben wurden und den grossen, vielbändigen Werken, die nur Wenigen zugänglich sind. Bei der Bearbeitung unsres Handbuchs wurde wesentlich Rücksicht genommen auf die Bedürfnisse des älteren Studirenden, der tiefer eindringen will, aber auch auf den Praktiker, der unser Werk als Nachschlagebuch benutzt. Die Angabe der Quellen ermöglicht dem Leser, auf die Originalpublikationen zurückzugehen und dies wird erleichtert durch die Beigabe einer synchronistischen Zusammenstellung der wichtigsten technologischen Journale. Diese Zusammenstellung weist auch bei etwaiger Unerreichbarkeit einer Originalarbeit denjenigen Band eines Referate bringenden Journals nach, in welchem ein Bericht über jene Arbeit zu suchen ist.

Wir haben uns nicht begnügt mit der Beschreibung der technischen Operationen und Apparate, wir haben vielmehr jedem Kapitel je nach Bedarf und Möglichkeit mehr oder minder ausführliche geschichtliche Notizen vorausgeschickt, und dann die Rohstoffe, ihr Vorkommen und ihre Untersuchung eingehend besprochen. Ebenso wurde über die Eigenschaften der Produkte und ihre Verwendung das Wichtigste mitgetheilt und die Prüfung der Rohstoffe und fertigen Produkte mindestens überall angedeutet. Grossen Werth lege ich auf die Berücksichtigung der wirthschaftlichen Verhältnisse der einzelnen Industriezweige. Die Darlegung derselben konnte freilich bei diesem ersten derartigen Versuch nicht überall gleichmässig durchgeführt werden, aber es wird eine Fülle von werthvollen Angaben geboten, welche namentlich auch auf

den Studirenden anregend wirken dürften. Im Anschluss an diese Kapitel ist die Statistik meist sehr ausführlich behandelt worden.

Bei dem Zusammenwirken vieler Mitarbeiter konnte vollkommene Gleichmässigkeit nicht erreicht werden, hier und da waren kleine Wiederholungen unvermeidlich und absichtlich wurden solche gemacht, wo es die Abrundung und die Rücksicht auf die selbständige Benutzung der einzelnen Bände geboten erscheinen liess. Möge man unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten einer solchen Arbeit das Geleistete nachsichtig beurtheilen.

Wenn ich mich allen Mitarbeitern für die mir geleistete Hülfe verpflichtet fühle, so möchte ich doch an dieser Stelle ganz besonders Herrn Dr. Jurisch für seine mir erwiesene unermüdliche Unterstützung meinen Dank aussprechen. Seinen reichen Erfahrungen verdanke ich in jeder Beziehung wirksamste Förderung. Ebenso habe ich dem Herrn Verleger zu danken für seine grosse Bereitwilligkeit bei der Ausstattung des Werkes und für die Geduld, die er oft sehr schwierigen Verhältnissen gegenüber bewahrt hat.

Friedenau, im März 1895.

Dammer.

Inhaltsverzeichniss.

Sauerstoff.

Das auf der Erde am meisten verbreitete Element ist der Sauerstoff, O. Die Atmosphäre, welche den Erdball umgiebt, ist ein Gemisch von 23 Thln. O und 77 Thln. N, sie enthält ausserdem stets geringe Mengen CO_2, Wasserdampf, salpetrige Säure und Spuren anderer Substanzen, welche als zufällige Bestandtheile gelten müssen. In der Atmosphäre ist O im elementaren Zustande enthalten, er kommt aber auch sehr verbreitet chemisch gebunden vor. H_2O besteht zu acht Neunteln aus O, die meisten anorganischen und organischen Gebilde enthalten O. Vorausgesetzt, dass im Erdinnern die gleichen Verhältnisse wie an der Oberfläche herrschen, so besteht ein Drittel des Erdgewichts aus O.

Geschichtliches. O wurde 1774 von Priestley und unabhängig hiervon 1777 von Scheele entdeckt. Aber erst Lavoisier erkannte seine wahre Natur und lehrte, welche wichtige Rolle O beim Athmungsprozesse und bei jeder Verbrennung spielt. Ferner wies Lavoisier zuerst auf die Bedeutung des O für die chemische Technik hin und regte den Gedanken der Bereitung von reinem O an, welcher viel geeigneter als gewöhnliche Luft zur Verbrennung sei. Seitdem sind unzählige Methoden der technischen Darstellung von O erfunden und angewandt worden, welche indess fast alle zu umständlich und kostspielig waren, um sich einen dauernden Platz in der chemischen Industrie zu erobern. Die wichtigsten derselben sollen im Folgenden berücksichtigt werden.

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von $KClO_3$, welchem zweckmässig etwas MnO_2, Fe_2O_3, CuO oder PbO_2 zugesetzt wird: $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$.

Der Zusatz von Braunstein etc. erleichtert die Reaktion, ohne bei der Zersetzung selbst eine Rolle zu spielen. Eiserne Flaschen (in welchen Hg verschickt wird) oder starke eiserne, mit Schraubendeckel versehene Röhren werden mit dem betreffenden Gemisch gefüllt und in einem mit Koks gefüllten Ofen so erhitzt, dass das Feuer von oben entzündet wird und allmählich herabbrennt. Die Flaschen sind an ihrer Oeffnung mit einem weiten eisernen Rohr versehen, durch welches O austritt, der in einem Gasometer aufgefangen wird. 1 kg $KClO_3$ liefert 274 l O.

Obgleich der Zusatz von MnO_2 oder anderen Metalloxyden eine zu stürmische Entwickelung, wodurch leicht Explosionen hervorgerufen werden, verhindert, kamen doch zuweilen Unglücksfälle vor, welche auf Verfälschung des angewandten Braunsteins zurückzuführen waren. Schwarz (Bresl. Gewerbebl. 1865. 7) berichtet über einen Fall, in welchem dem Braunstein Kienruss zugesetzt war. Nach Wagner entstand eine Explosion, als aus Versehen statt Braunstein Spiessglanz angewandt worden. Es ist daher empfehlenswerth, vor der Bereitung des

Gemisches stets eine kleine Probe für sich auf dem Platinblech zu erhitzen. Nach Löwe (D. 211. 194) eignet sich frisch gefälltes, ausgeglühtes Fe_2O_3 (caput mortuum) noch besser als MnO_2. Es wird mit dem gleichen Gewicht durch Schmelzen entwässerten $KClO_3$ verrieben. Diese Mischung soll noch minder gefahrvoll sein als die erstere. Diese Methode wird auch heute noch mit Vorliebe angewandt, wenn es sich, wie z. B. in einem chemischen Laboratorium, nicht um grosse Quantitäten O handelt.

2. Durch Erhitzen von MnO_2 mit H_2SO_4 (Scheele) in gewöhnlichen Retorten. Die H_2SO_4 kann durch Kieselsäure ersetzt werden: $MnO_2 + SiO_2 = MnSiO_3 + O$.

Nach Carlevaris liefern 1000 kg Braunstein 115 cbm O, den Kubikmeter zu 0.20 bis 0,30 Mark. In neuerer Zeit wurde Scheele's Verfahren durch Fr. Hornbostel (Liesing bei Wien) wieder aufgenommen und patentirt (D.R.P. 1877 Nr. 75). In passenden Gefässen aus Holz oder Blei wird ein Gemisch von MnO_2 und H_2SO_4 durch einen unter Druck einströmenden Luftstrom zersetzt, ohne dass Erhitzung nöthig wäre. Der erzeugte O wird mit demselben Luftstrome an den Ort seiner Verwendung geführt, bei Hornbostel besonders zu metallurgischen Operationen.

3. Durch heftiges Glühen von MnO_2, welches in $Mn_3O_4 + O$ zerfällt. Die Erhitzung wurde in einem Flammofen, in welchem sechs eiserne Quecksilberflaschen mit je 5 kg MnO_2 lagen, vorgenommen. Eiserne Rohre leiteten den O in den Gasometer. Der nach dieser Methode dargestellte O wurde besonders in der Platinschmelzerei angewandt. Nach Debray und Deville (vergl. Hofmann's Berichte 1. 4) kostete 1 cbm ca. 4 Mark, wobei der geringe Werth des zurückbleibenden Fe-haltigen und deshalb für die Glasindustrie unbrauchbaren Sesquioxyds nicht berücksichtigt ist. Auch war die Wiederbelebung des MnO_2 damals noch ein ungelöstes Problem.

Dies Verfahren wurde später durch ein wohlfeileres verdrängt.

4. Durch Zersetzung von H_2SO_4 vermittelst glühender Körper (Debray und Deville, C. r. 51. 822). In Retorten aus schwer schmelzbarem Glase, welche zur Rothglut erh. waren, floss konz. H_2SO_4 in dünnem Strahl auf Platinschnitzel oder Ziegelstücke, wobei sie in H_2O, SO_2 und O zerlegt wurde. Die entstandenen Gase wurden zur Kondensation des H_2O und unzersetzter H_2SO_4 durch Kühlgefässe und schliesslich zur Entfernung des SO_2 durch H_2O geleitet. 1 kg H_2SO_4 lieferte 114 l O neben 228 l SO_2. 1 cbm O kostete ungefähr 0,80 Mark. Wenn SO_2 ausserdem wieder in H_2SO_4 zurückverwandelt wurde, kostete 1 cbm O ca. 0,65 Mark.

Die Methode wurde später modifizirt, indem statt der H_2SO_4 Sulfate, besonders $ZnSO_4$ zersetzt wurden. 100 kg H_2O-freies $ZnSO_4$ lieferten 6,8 cbm O, 22 kg SO_2 und 51 kg ZnO. Zur Anwendung im Grossen ist dieses Verfahren niemals gelangt, da es noch nicht billig genug war.

5. Durch Erhitzen von $NaNO_3$ etwas über seinen S. wird $NaNO_2$ und O erhalten (Webster). Bei Steigerung der T. zerfällt das Nitrit weiter nach: $2NaNO_2 = Na_2O + 2N + 3O$. Auf diese Weise gewinnt man mit N gemengten O, und zwar liefert 1 kg $NaNO_3$ 329 l O und 131 l N (71.5% O + 28,5% N). Wird dem $NaNO_3$ ZnO zugesetzt, so erfolgt die Zersetzung bei niederer T. Diese Methode (Ch. N. 1862.

218) wurde lange fabrikmässig betrieben. Webster erhielt darnach aus 10 kg $NaNO_3$ und 2 kg rohem ZnO 94,5 Kubikfuss eines Gemenges von 59 % O und 41 % N. Die Kosten dieser für viele Zwecke nützlichen „sauerstoffreichen Luft" betrugen bei Verwerthung des aus ZnO und NaOH bestehenden Rückstandes pro 1 cbm O 0,60 Mark.

6. Eine vortheilhafte Methode gründet sich auf die schon von Dingler 1829 gemachte Beobachtung, dass überschüssiger Chlorkalk in Berührung mit CuO, besonders aber mit den Oxyden des Ni und CoO entwickelt.

In gleicher Weise wirken nach Mitscherlich (P. A. 58. 471) auch MnO_2, $Fe_2(OH)_6$ u. a. Aber erst 1865 wurde dieser Process durch Fleitmann (A. ch. pharm. **134**. 64) näher erforscht und zur Darstellung von O im Grossen empfohlen. Die Reaktion findet wahrscheinlich in der Weise Erklärung, dass das im Co_2O_3 schwach gebundene At. O sich mit dem O des Chlorkalks zu freiem O verbindet — ähnlich wie H_2O_2 auf PbO_2 wirkt — unter Bildung von $CaCl_2$ und CoO nach: $CaCl_2O_2 + 2Co_2O_3 = CaCl_2 + 4CoO + 2O_2$. Das CoO wird sofort durch das überschüssige Calciumhypochlorit wieder in Co_2O_3 verwandelt. Zur praktischen Ausführung des Prozesses wurde eine möglichst konz., durch Filtriren oder Absetzen geklärte Lsg. von Chlorkalk mit 0,1 bis 0,5 % ihres Gehaltes an Co_2O_3 auf 70 bis 80° erw. Bei Anwendung einer 35 %igen Lsg. erhält man das 25 bis 30fache Vol. der Lsg. an O im regelmässigen Strome. Denselben Dienst leistet irgend ein Kobaltsalz, welches in geringer Menge zugesetzt wird. Statt einer klaren Chlorkalklsg. genügt es nach A. Winkler (J. pr. **48**. 340), wenn in eine dicke, mit Kobaltsalz versetzte Kalkmilch Cl geleitet wird, wodurch auch das lästige Ueberschäumen, welches beim ursprünglichen Verfahren nicht zu vermeiden war, beseitigt wird. Die entstehende Lsg. von $CaCl_2$ muss von Zeit zu Zeit durch frische Kalkmilch ersetzt werden.

Der grosse Vorzug, den diese Methode vor den schon beschriebenen auszeichnet, liegt darin, dass der Sauerstoffentwickler, das Co_2O_3, wenn es seinen O abgegeben, stets wieder im Stande ist, neue Mengen von O zu binden und abzugeben, dass also ein wichtiges Erforderniss der modernen Technik, die Regeneration der Rückstände, hier theilweise erfüllt ist. In diesem Sinne unvollkommen ist dagegen noch die Verwendung des Chlorkalks als Quelle von O, da derselbe in $CaCl_2$ verwandelt wird und daher stets erneut werden muss. Der Prozess ist kein kontinuirlicher und zur technischen Darstellung noch nicht geeignet.

In folgender Tabelle (nach Muspratt) ist die nach den besprochenen Methoden mögliche Ausbeute an O von 1 kg Material, sowie die Menge des zur Entwickelung von 1 cbm O erforderlichen Materials zusammengestellt:

1 kg Material	Produktion O(g)	O(l)	1 cbm O erfordert kg Material
$KClO_3$	392	274	3,65
MnO_2 und H_2SO_4 . . .	184	129	7,78
MnO_2 (durch Glühen) .	123	86	11,67
H_2SO_4	163	114	8,76
$ZnSO_4$	56	39	25,67
$NaNO_3$	471	329	3,04
Chlorkalk (35 %) . . .	74	52	19,22

Ein Erfolg, O im Grossen billig darzustellen, war nur dann zu erwarten, wenn es gelang, aus der atmosphärischen Luft zu schöpfen und ihren O durch physikalische oder chemische Hülfsmittel abzuscheiden. Welche der in dieser Richtung vorgeschlagenen und im Grossen betriebenen Methoden den Vorzug verdient und daher zur allgemeinen Anwendung kommen wird, ist noch nicht zu übersehen.

Boussingault war der erste, welcher eine geeignete Darstellungsweise angab, auf welche unten näher eingegangen werden wird. Ebenso wird das hierher gehörige Verfahren Tessié du Motay's (1867) später beschrieben werden.

Nach dem Vorschlage Mallet's (C. r. 64. 286; 66. 349) wird Kupferchlorür Cu_2Cl_2 durch feuchte Luft bei gewöhnlicher T. in einigen Stunden und noch leichter in der Hitze (100 bis 200°) bei Gegenwart von Wasserdampf zu Kupferoxychlorid ($CuOCl_2$) oxydirt, welches bei 400° wieder in Chlorür und O zerfällt. Mit 100 kg Cu_2Cl_2 können jedesmal 3 bis 3,5 cbm O gewonnen werden; da am Tage 4 bis 5 Operationen gemacht wurden, erhielt man aus 100 kg pro Tag ca. 15 cbm. Diese Methode wurde in Köln und Paris einige Zeit ausgeführt, aber bald wieder aufgegeben.

Erwähnenswerth sind die verschiedenen Methoden, den O durch mechanische Hülfsmittel abzuscheiden. Nach Graham (C. r. 63. 471) geht Luft, welche durch eine Kautschukmembran gepresst wird, nicht unverändert hindurch, sondern erfährt eine Anreicherung an O. Graham benutzte einen Beutel aus Seidenzeug, der mit Kautschuk überzogen und dessen Wände innen mit Filz versteift waren. Der Beutel wurde evakuirt, und es trat allmählich ein Luftgemisch ein, welches 40,5 % O und 59,5 % N enthielt. Durch öfters wiederholte Dialyse desselben Gemisches erhielt Graham schliesslich ein Gasgemenge aus 91,7 % O und 8,3 % N. Das Verfahren, auf seinen industriellen Werth geprüft, erwies sich als ungeeignet, da die Dialyse viel zu langsam erfolgt. Trotzdem wurden neuerdings öfters Versuche in dieser Richtung unternommen. So will Girond d'Argand (Bl. 1879. 31 Nr. 1 S. 44) eine an O reiche Luft vermittelst Dialyse durch Goldschlägerhäutchen oder Kautschuk zur Behandlung von Weinen und Likören verwenden. P. Margis (D.R.P. Nr. 17981) saugt Luft wiederholt durch Kautschukmembranen, welche durch Eintauchen von Taffet in eine Lsg. aus 400 Thln. Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther, 20 Thln. Alk., 10 Thln. Ae. und 50 Thln. Kautschuk hergestellt wird. Nach 4 bis 5 Saugungen erhielt er 95 % O. Herzog (Amerik. Pat. 1884 Nr. 307041) leitet Luft über dünne Kautschukhäute. H. v. Warren (Ch. N. 59. 99) will die Luft durch gepresste, mit Kautschuk getränkte Holzkohleplatten drücken.

Montmagnon und de Laire (D. 193. 434) suchten die Beobachtung Angus Smith's (Proc. R. Soc. 12. 424), dass Kohle aus der Luft mehr O als N aufnimmt, praktisch auszunutzen. Sie fanden, dass 100 l Holzkohle 925 l O und nur 750 l N absorbiren. Durch Benetzen mit H_2O werden wieder 350 l O und nur 650 l N abgegeben, so dass 575 l O und nur 55 l N zurückbleiben, welche mit der Luftpumpe extrahirt werden können. Durch eine zweite Absorption erhielten sie O ziemlich rein. Dies Verfahren litt aber ebenfalls an Mängeln, welche seine Einführung in die Praxis verhinderten. — Mehr Erfolg hatte Mallet (D. 199. 112), welcher die dem N überlegene Absorptionsfähigkeit des

O durch H_2O ausnutzte. Luft, welche vorher von H_2O absorbirt gewesen, zeigt nämlich ein Verhältniss der Bestandtheile von 33 O : 67 N. Durch mehrmalige Wiederholung der Absorption gelangt man auch hier schliesslich zu einem Gase, welches aus fast reinem O besteht. Mallet's Apparat besteht (s. Hofm. Ber. 1. 12) aus einer Anzahl starker, eiserner H_2O-Behälter, welche durch Druck- und Saugpumpen mit einander in Verbindung stehen. In den ersten wird Luft durch feine Oeffnungen mit etwa 5 Atm. Druck eingepumpt. Der nicht absorbirte N wird durch Oeffnen eines Ventils entfernt, durch die zweite Saug- und Druckpumpe das absorbirte Gas aus dem ersten Gefäss ausgezogen und in das zweite gepresst u. s. f. Bei vier Gefässen dauert eine vollständige Operation 5 Minuten. Wenn die Gefässe in abnehmender Grösse 10 bis 5 cbm Inhalt haben, so gewinnt man per Stunde 7760 l 75%igen O, oder in 24 Stunden 168 cbm. Betriebs- und Unterhaltungskosten sollen gering, die Beaufsichtigungkosten des automatisch arbeitenden Apparats ebenfalls unerheblich sein. 1881 wurde durch N. A. Helouis (Engl. Pat. Nr. 2080) eine Verbesserung des Mallet'schen Verfahrens angegeben. Wird nämlich die Luft statt in reines H_2O in eine Mischung von 20 Thln. Glycerin und 100 Thln. H_2O gepresst, so wird verhältnissmässig noch mehr O aufgenommen. Schon nach der zweiten Prozedur erhielt Helouis 75% O und 25% N. Die Methode hat trotzdem keinen Eingang in die Technik gefunden.

Den meisten praktischen Erfolg scheint die Methode der Gebrüder Brin zu bieten, welche sich auf das Verfahren Boussingault's stützt (C. r. 32. 261, 821; D. 120. 120, 416). Letzterer erhitzte BaO in Porzellanröhren zur Rothglut. Durch Darüberleiten eines Stromes möglichst CO_2-freier Luft bildet sich BaO_2, welches bei erhöhter T. seinen O wieder abgibt unter Rückbildung von BaO, der bei der ursprünglichen T. von 500° sich von Neuem mit O beladet. 75 g BaO lieferten so bei jeder Operation 4 bis 5 l O. — Der grosse Vortheil, der Boussingault's Verfahren vor den übrigen auszeichnete, war die stetige Wiedergewinnung des O-Ueberträgers, ohne Verluste an Nebenprodukten. Das Verfahren bewährte sich jedoch in der Praxis nicht. Schon nach kurzer Zeit verlor das BaO seine Fähigkeit, sich mit O zu beladen, und musste öfters durch frisches ersetzt werden, so dass gerade das Wesentliche des Verfahrens, die Kontinuität des Prozesses ohne beträchtliche Verluste an Material, fortfiel. Man wusste sich das Misslingen der Operation nicht zu erklären und begnügte sich mit der Annahme, dass der BaO in einen inaktiven Zustand übergegangen wäre. Vergebens versuchte Gondolo (C. r. 1868. 66. 488) durch Aenderung des maschinellen Betriebs und verschiedene Zusätze, wie CaO, MgO, Kaliumpermanganat, welche den BaO geeigneter machen sollten, eine Verbesserung herbeizuführen, die industrielle Anwendung der Methode schlief wieder ein, bis sie 1881 von den Gebrüdern Brin ins Leben zurückgerufen wurde. Dieselben fanden, dass die Hauptbedingung zum Gelingen des Prozesses in Anwendung völlig reiner und getrockneter Luft bestand. Die atmosphärische Luft enthält bekanntlich neben O und N noch CO_2, Wasserdampf und organische Verunreinigungen, wie Staub, Keime etc. Da nun BaO begierig CO_2 und H_2O absorbirt, wobei er in $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$ übergeht, die auch bei der höchsten T. beständig sind, und die organischen Verunreinigungen im Ofen ebenfalls zu CO_2 und H_2O

verbrennen und sich mit dem BaO verbinden, so muss nach einiger Zeit der mit solcher Luft in Berührung gewesene BaO seine Fähigkeit, O aufzunehmen, verlieren. Auf diese Erkenntniss gestützt, liessen sich die Gebrüder Brin 1885 ein Verfahren patentiren (D.R.P. Nr. 15298), welches, noch bedeutend vervollkommnet, seit mehreren Jahren in Eng-

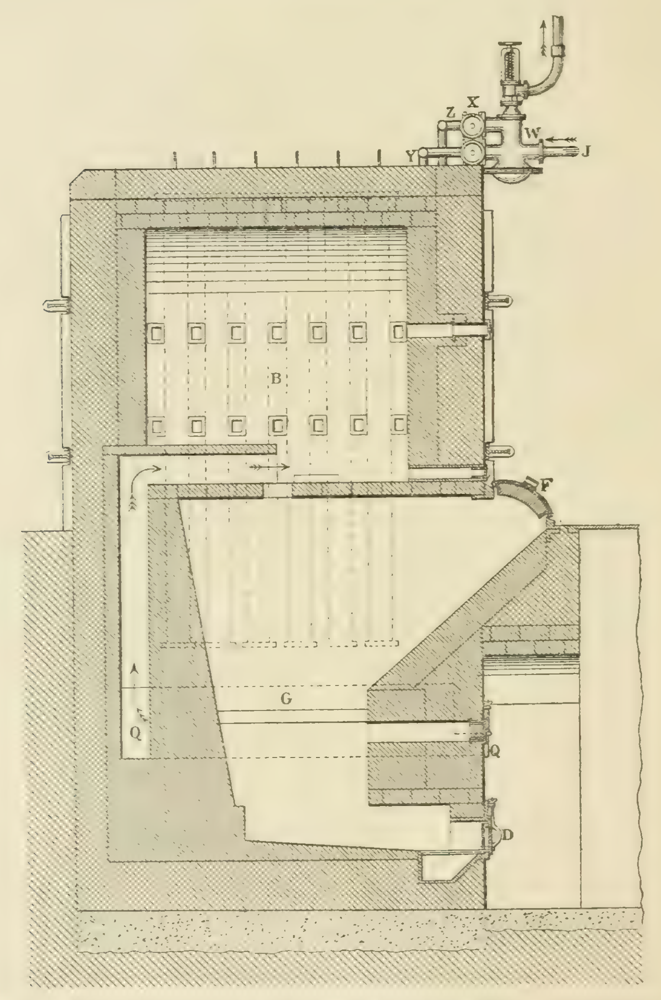


Fig. 1. Ofen zur Gewinnung von Sauerstoff nach Gebr. Brin. Längsschnitt.

land und Deutschland fabrikmässig mit bestem Erfolge ausgeführt wird. Vermittelst einer Saugpumpe wird atmosphärische Luft, welche zuerst ein gewöhnliches Filter passiren muss, in einen Behälter gesaugt und von hier aus in gusseiserne, mit BaO beschickte röhrenförmige Retorten gepresst. Ehe sie aber in dieselben gelangt, muss sie ein System von Reinigern durchlaufen, welche sie von CO_2, H_2O und anderen Verunreinigungen, die nicht durch die Filter zurückgehalten wurden, befreien. Die Reiniger, welche die Form grosser gusseiserner Kästen

besitzen, sind mit CaO und NaOH gefüllt, das ausgenutzte Natron kann als Karbonat verkauft werden. Die vollständig getrocknete und reine Luft gelangt in die gusseisernen Retorten R, welche zu mehreren in einem aus Backsteinen gemauerten Ofen (Fig. 1 u. 2) vertikal angebracht sind und behufs Reinigung etc. einzeln herausgezogen bezw. ausgewechselt

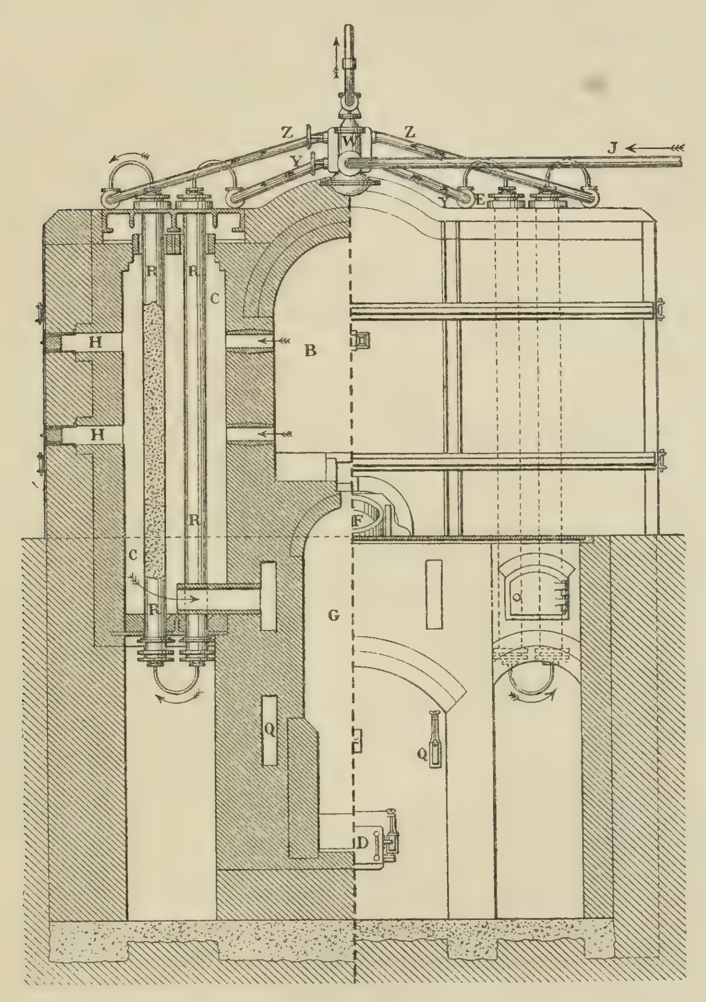


Fig. 2. Ofen zur Gewinnung von Sauerstoff nach Gebr. Brin. Querschnitt.

werden können. Die Retorten sind durch Röhren untereinander verbunden. Sie enthalten BaO, welches durch Glühen von Baryumnitrat dargestellt wird. Das BaO soll möglichst porös und hart sein, welchen Eigenschaften das aus dem Nitrat dargestellte am besten entspricht. Letzteres wird in Chamottetiegeln auf ca. 880° erhitzt, es schmilzt schnell und zersetzt sich in 3 Stunden unter Entwickelung von O und Stickoxyden. Die zurückbleibende Masse wird dann noch ungefähr eine Stunde geglüht. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % des Nitrats, wobei die

Kosten für 100 kg BaO 150 Mark betragen. Wenn auch viele Fabrikanten einen niedrigeren Preis in ihren Listen angeben, so fehlt doch den aus diesen Quellen stammenden Produkten die erforderliche Härte und Porosität (Thorne, Ch. Soc. Ind. 1890. 246).

Die durch Rohr *JY* in die Retorten eintretende Luft muss die ganze Säule von BaO durchstreichen. Die T. des Ofens wird durch Generatorfeuerung *G* fortwährend auf 700° gehalten, die Heizgase werden durch den inneren Ofenraum *B* nach *C* geleitet, umspülen die hier frei angebrachten Retorten und gelangen dann in den Schornstein. Zur Bildung von BaO_2 in den Retorten wird nun die kalte Luft unter einem Druck von ca. 1,66 Atm. hineingepresst, wobei sich der Inhalt der Retorten auf 600 bis 550° abkühlt. Bei dieser T. geht die Aufnahme von O vor sich. Stellt man nun die Luftzufuhr ab, so steigt die T. in kurzer Zeit in den Retorten auf 700°, und durch Saugen der Pumpen, welche ein Vakuum von $^1/_{15}$ bis $^1/_6$ Atm. erzeugen, wird der in Freiheit gesetzte O durch Rohr *ZY* dem Gasometer zugeführt. Bemerkenswerth ist, dass das BaO_2 im luftverdünnten Raum schon bei 700° zersetzt wird. Der Prozess der Aufnahme und Abgabe von O spielt sich also in regelmässigen Intervallen hinter einander ab. Die Dauer einer Operation beträgt 10 bis 15 Minuten. Das Zuleiten der kalten Luft und das Absaugen des freiwerdenden O wird höchst zuverlässig durch eine Maschine, welche zugleich als Saug- und Druckpumpe arbeitet, bewirkt. Durch eine komplizirte Einrichtung derselben kommt in regelmässigen und genau einzustellenden Zeiträumen abwechselnd die saugende und durch Umklappen der Steuerung die drückende Wirkung zur Geltung. Die jedesmaligen ersten Antheile, welche aus den Retorten gesaugt werden, sind nie reiner O, sondern mit N angereicherte Luft, welche dem später folgenden O nicht beigemengt werden darf. Auch hierfür wird von der Pumpe gesorgt, indem sie, ebenfalls automatisch, diese zuerst abgesaugte Luft durch eine seitliche Oeffnung fortbläst und dann, wenn reiner O kommt, die Oeffnung wieder schliesst. Diese Saug- und Druckpumpe ist die wichtigste Vervollkommnung des Brin'schen Verfahrens, denn früher musste man die T. von 550 und 800° abwechselnd durch stärkeres Erhitzen resp. Wiederabkühlen der Retorten erzeugen, wodurch natürlich eine baldige Abnutzung derselben herbeigeführt wurde, abgesehen von der hiermit verbundenen komplizirten Einrichtung der ganzen Anlage.

Man erhält bei jeder Operation ca. 10 l O für 1 kg BaO.

Nach einer von Thorne angestellten Berechnung betragen in der Brin'schen Fabrik in London die Herstellungsunkosten von 1000 Kubikfuss O für einen Apparat, der 10 000 Kubikfuss in 24 Stunden erzeugt, 7 Schilling (Verbrauch an Koks 12 bis 15 Centner, an Maschinenkraft 10 Pferdekräfte pro 24 Stunden). Nach demselben dürfte es aber in Etablissements mit grösserem Betriebe möglich sein, den Selbstkostenpreis noch beträchtlich herabzudrücken.

In der Fabrik von Elkan in Berlin können in 24 Stunden 100 cbm O erzeugt werden; der Selbstkostenpreis für 1 cbm O beläuft sich hier auf ca. 0,15 Mk.

Der auf die beschriebene Weise dargestellte O wird in gewöhnlichen Gasometern gesammelt. Da der Bedarf an O aber noch ein ziemlich beschränkter ist, so dass an Weiterleiten desselben an seinen Be-

stimmungsort durch ein Röhrensystem vorläufig nicht zu denken ist, wird er im komprimirten Zustande in stählernen nahtlosen Cylindern verschickt. Solche Flaschen werden nach verschiedenen Methoden hergestellt (vergl. Witt, Prometheus Nr. 151).

Die Firma Howard Lane in Birmingham fertigt O-Flaschen durch hydraulisches Ausziehen von Stahlscheiben. Dieselbe Firma hat in Verbindung mit E. Th. Förster in Berlin ein Patent erworben (D.R.P. Nr. 62034), solche Flaschen durch Guss anzufertigen. Auch das Walzverfahren von Mannesmann lässt sich zu diesem Zwecke gut verwenden, ferner ein patentirtes Verfahren von Kortüm, welcher solche Flaschen durch Umwickeln von dünnwandigen, stählernen Röhren mit Stahldraht herstellt (D.R.P. Nr. 56980). Das Beste auf diesem Gebiete liefert die Fabrik der Projectile Company zu London, welche nahtlose Flaschen für O, CO_2, NH_3 u. s. w. nicht aus Scheiben, sondern aus massiven Stahlblöcken durch hydraulische Kräfte auszieht.

Alle für den Transport von komprimirtem O bestimmten Flaschen müssen amtlich auf eine Widerstandsfähigkeit von 250 Atm. geprüft sein, während sie in Wirklichkeit nur einen Druck von 100 Atm. auszuhalten haben. Zum Einpressen des O in die Flaschen wendet man zwei Pumpen an, deren eine das Gas zuerst auf 10 Atm. verdichtet, worauf es durch die zweite auf die gewünschte Dichte von 100 Atm. komprimirt wird. Diese Pumpen sind, um die bei dem ungeheuren Druck sich entwickelnde Wärme schnell abzuleiten, aus Bronze gefertigt und liegen völlig unter Wasser. Die Stahlflaschen enthalten also die 100fache Menge O ihres eigenen Kubikinhaltes. Sie sind mit absolut dichtschliessenden Ventilhähnen aus Bronze versehen, welche nur vermittelst eines Schlüssels von dem Konsumenten geöffnet werden können. Während des Transports ist dieser Hahn durch eine aufgeschraubte Blechkappe unzugänglich gemacht. Auf den Verschluss ist ausserdem noch ein Reduktionsventil aufgeschraubt, durch welches der Druck des austretenden Gases auf 0,25 Atm. reduzirt wird, so dass ein ruhiger, gleichmässiger O-Strom, welcher noch durch einen Quetschhahn beliebig regulirt werden kann, austritt. (Vergl. Kohlensäure.)

Die Brins Oxygen Company betreibt in ihrer Londoner Fabrik sieben Oefen. Ausserdem hat sie noch vier bis fünf Anlagen in Grossbritannien (Manchester, Dublin, Liverpool, Glasgow), eine in New York und eine in Berlin (Th. Elkan) in Betrieb gesetzt. (Witt, Prometheus 150, 151).

Nach G. Kassner's Verfahren, modifizirt von E. Peitz (Chem. Ind. **1890**. 104, 120; **1891**. 71; D.R.P. Nr. 52459 und 55604) wird durch ein inniges Gemisch von Kalkstein und PbO (Bleiglätte) in einem Schachtofen bei heller Rothglut ein Luftstrom geblasen. Unter Aufnahme von O und Entweichen von CO_2 bildet sich orthobleisaurer Kalk $2\,CaCO_3 + PbO + O_3 = Ca_2PbO_4 + 2\,CO_2$. Durch Zuführung eines Stromes heisser CO_2 wird derselbe unter Entbindung des vorher aufgenommenen O in seine ursprünglichen Bestandtheile $CaCO_3$ und PbO zerlegt. Statt reiner CO_2 können auch Ofengase verwendet werden (Chem. Ind. **1891**. 71). Man muss dann den im Ofen oder in Retorten liegenden bleisauren Kalk durch Einblasen von Luft bis auf 100° abkühlen und kann die abgeführte erwärmte Luft zur Heizung anderer Oefen resp. Retorten verwenden. Hier-

auf feuchtet man die Ofenfüllung mit Hülfe eines Dampfstrahles schwach an und leitet die Ofengase, welche nicht zu heiss sein dürfen, hindurch. Die CO_2 derselben wird rasch absorbirt und die porösen Stücke des Calciumplumbats erscheinen bald bis in die Mitte hinein tiefbraun. Sie bestehen dann durchweg aus einer Mischung von PbO_2 und $CaCO_3$. Zur Entbindung des O braucht dieselbe dann nur zur schwachen Rothglut erhitzt werden: $PbO_2 + 2CaCO_3 = PbO + 2CaCO_3 + O$. Die Austreibung des O geschieht zweckmässig mit Hülfe stark überhitzten Wasserdampfes. Das in dem Ofen verbleibende Reaktionsgemisch wird wieder in Calciumplumbat übergeführt, indem durch erneute Luftzufuhr bei starker Rothglut die CO_2 wieder ausgetrieben wird. — Wie der Erfinder mittheilt, hat Fr. Krupp in Essen die Licenz zur Anwendung des letzteren Verfahrens zur Darstellung von O für hüttenmännische Zwecke erworben. Ob es schon in grösserem Massstabe praktisch ausgeführt worden und sich bewährt hat, ist nicht bekannt.

Das erstgenannte, unstreitig einfachere Verfahren, welches mit reiner CO_2 arbeitet, kann nur dort grössere Anwendung finden, wo die CO_2 in erheblichen Quantitäten nahezu kostenlos zur Verfügung steht oder Abfallprodukt ist. Daher wird dasselbe nur in der Eifel, am Rhein, in Ungarn, Italien etc., wo natürliche CO_2 in enormen Quantitäten vorkommt, in Frage kommen können. Ferner aber dürfte die in Kalkbrennereien und im Gährungsgewerbe entweichende CO_2 sich recht gut zur Erzeugung von O nach Kassner verwerthen lassen. F. Th. Förster in Berlin hat bereits die Licenz zur Errichtung einer O-Fabrik erworben und wird voraussichtlich in nächster Zeit die erste Anlage in Burgbrohl, wo bekanntlich eine bedeutende CO_2 Industrie ihren Sitz hat, errichten. Die Gestehungskosten nach dem Kassner'schen Verfahren werden bei Nichtberechnung der für den Prozess erforderlichen CO_2 auf weniger als 0,10 Mark pro Kubikmeter angegeben.

Das 1892 in England patentirte Verfahren von Fanta gründet sich auf eine von Tessié du Motay 1867 (D. 186. 230) angegebene Methode, deren praktische Ausführung aber bisher an technischen Schwierigkeiten gescheitert war. T. du Motay verwandte als O-Ueberträger den Braunstein, der mit NaOH und Luft bei dunkler Rothglut mangansaures Natron liefert: $4NaOH + 2MnO_2 + O_2 = 2Na_2MnO_4 + 2H_2O$. Das Manganat zerfällt bei derselben T. im überhitzten trockenen Dampfstrom von 450° in NaOH und MnO_2 und giebt den vorher aufgenommenen O wieder ab. Durch Abstellen des Dampfstromes und Zuleiten von Luft kann der Prozess beliebig oft wiederholt werden. Die Hauptschwierigkeit bei dem ursprünglichen Verfahren bestand darin, dass die Masse leicht ins Schmelzen gerieth, wodurch eine innige Berührung mit der Luft vereitelt wurde. Fanta scheint es nunmehr gelungen zu sein, dies zu vermeiden. Sein Apparat ist ziemlich komplizirt, soll aber gut arbeiten und befriedigende Ausbeute liefern (Ch. Soc. Ind. **1892**. 313) [1].

Ausser den hier beschriebenen Methoden sind in neuerer Zeit noch viele andere angegeben worden, von denen aber keine grössere

---

[1] Nach neueren Mittheilungen sind die Fabriken von Fanta in England wieder ausser Thätigkeit gesetzt.

Anwendung gefunden hat. Wir verweisen daher auf die bezüglichen Originalberichte: Wanklyn 1872 (D. 213. 264) O-Gewinnung durch Leiten von Luft über ein Gemisch von CuO und $Ba(OH)_2$; Treutler (D.R.P. 1878. Nr. 999) durch Leiten von Luft über Eisenvitriollösg., in welcher Fe-Spähne liegen; Bowmann (D.R.P. 1891, Nr. 59554) nach dem Prinzip Tessié du Motay's; Latschinoff (D.R.P. 1890. Nr. 51998), Gewinnung von O und H durch Elektrolyse von H_2O; Delmard (D.R.P. 1891. Nr. 58281) ebenfalls durch Elektrolyse von H_2O; Kassner (D.R.P. 1891. Nr. 56985) aus BaO_2 und Ferricyankalium; Parkinson (D.R.P. 1892. Nr. 62271 und 62538) durch Pressen von gereinigter Luft durch eine schwammartiges Kaliumpermanganat enthaltende Masse und Evakuiren des absorbirten O.

Eigenschaften. O ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas vom SG. 15,96 (H = 1) oder 1,1060 (Luft = 1). 1 l O wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,4296 g. AG. 16. 1 Vol. H_2O löst nach Bunsen bei 0° 0,04114 Vol. O, bei 20° 0,02838 Vol. O. Leichter lösl. ist O in absolutem Alk. (28 Vol. in 100 Vol.) und Glycerin etc.

O ist verflüssigt worden durch Pictet und Cailletet (1877), später durch Olczewski und Wroblewski. Unter einem Druck von 525 Atm. und bei — 140° stellt er eine farblose Flüssigkeit dar, deren SG. nahe der kritischen T. (— 118°) 0,65, bei — 140° 0,87 beträgt. Siede-T. bei gew. Druck — 181°, bei 9 mm Druck — 225°. Der kritische Druck des O beträgt 50 Atm.

O verbindet sich mit allen Elementen, ausser mit Fl, mit den meisten Elementen erfolgt die Vereinigung direkt, häufig unter intensiver Licht- und Wärmeentwickelung. Die Verbrennung der brennbaren Körper an der Luft beruht auf ihrer Vereinigung mit dem O derselben. In reinem O gehen die Verbrennungserscheinungen viel energischer vor sich. Ein glühender Spahn entflammt sofort. zum Glühen erh. Diamant verbrennt zu CO_2, erh. Fe verbrennt unter Funkensprühen, S und P, an der Luft entzündet, verbrennen im O unter blendender Lichtentwickelung. Ein Gemenge von 1 Vol. O und 2 Vol. H (Knallgas) entzündet sich durch jeden glühenden Körper oder durch Platinschwamm und verbrennt unter heftiger Explosion zu H_2O. Die Knallgasflamme besitzt die höchste für uns erreichbare T. und findet daher in Form des Knallgasgebläses häufige Anwendung, z. B. zum Schmelzen von Pt und ähnlichen schwer schmelzbaren Körpern, zur Erzeugung grosser Lichteffekte etc.

Die Anwendung des O in der Technik ist bisher noch eine beschränkte geblieben, was in den zu kostspieligen älteren Darstellungsmethoden seine Erklärung findet. Nur wo man desselben nicht entrathen konnte, wurde er in grösserem Massstabe dargestellt. Dies war besonders seit den klassischen Untersuchungen von Deville und Debray über die Pt-Metalle in der Pt-Industrie der Fall (D. 154. 130, 199, 287, 383; Debray, Leçons d. chimie et de physique professées en 1861). Deville und Debray schmolzen Pt mit Hülfe der Knallgasflamme und verhalfen durch ihre Erfindung der Pt-Industrie zu ungeahnter Entwickelung.

Schon lange hat man daran gedacht, die eminente Heizkraft des O auch für die Gewinnung von Fe und Stahl zu verwerthen. Die Verwirklichung des Projekts scheiterte immer noch an dem zu hohen Preise des Gases. Seit den Erfindungen der Gebr. Brin, Kassner's etc. dürften diese Schwierigkeiten als ziemlich überwunden gelten, so dass die Verwendung von O anstatt der Gebläseluft bei den verschiedenen Hochofenprozessen der metallurgischen Technik nur noch eine Frage der Zeit ist. Es darf hierbei allerdings nicht ausser Acht gelassen werden, dass bei der viel intensiveren Verbrennung mit Hülfe des O das Ofenmaterial und die Konstruktion der Anlagen bedeutend widerstandsfähiger sein müssten als bisher, wodurch der ökonomische Vortheil etwas in Frage gestellt wird. Nach Kassner sind einige grosse Eisenwerke Deutschlands der Frage schon näher getreten. Sollten die Versuche günstig ausfallen, so würde binnen Kurzem die Fabrikation des O eine ungeahnte Entwickelung annehmen, gleichzeitig müsste auf dem Gebiete der Metallurgie durch Einführung ganz neuer, viel haltbarerer Apparate und anderer Arbeitsmethoden ein kolossaler Umschwung erfolgen. Auch in der Glasfabrikation scheint dem O eine grosse Rolle zufallen zu sollen. Nach

Patenten von Thomas (1886 vom 22. September und 1891 vom März und Mai) soll O die Schmelzung und Klärung der flüssigen Glasmasse beschleunigen. Es liegen Gutachten von Lewes und Thorne vor, welche die Patente auf ihre Brauchbarkeit geprüft haben. Danach wird durch Einleiten eines Stromes O in das flüssige Glas eine Ersparniss von 40 bis 50% an Brennstoff, Arbeit, Zeit und Abnutzung der Installation erzielt. Die Muster des mit Hülfe von O dargestellten fertigen Flint-, Spiegel- und Tafelglases kommen den besten Sorten auf gewöhnliche Weise dargestellten Glases gleich. Lewes schliesst sein Gutachten mit der Ansicht, dass das Verfahren von Thomas in der Geschichte der Glasfabrikation eine ebenso hervorragende Rolle spielen wird, wie das Bessemerverfahren in der Eisenindustrie.

Eine weitere Verwerthung des O ist im Gebiete der Metallverarbeitung zu suchen. Aehnlich wie Deville und Debray Pt mit Pt ohne Zuhülfenahme eines anderen Metalls durch die Knallgasflamme zu löthen lehrten, liegt es nahe, auch andere schwer schmelzbare Metalle, wie Au, Ag, Cu, Fe, auf diese Weise mit einander zu verbinden. Die Goldarbeiter und Kupferschmiede bedienen sich in vielen Fällen des Leuchtgas-Sauerstoffgebläses, welches auch in der Fahrradfabrikation Anwendung findet.

Nach Witt (Prometheus Nr. 151) werden jetzt in England grosse gläserne Tröge für Accumulatorenbatterien, chemische und elektrochemische Apparate durch Zusammenschmelzen von Glasplatten vermittelst Knallgas hergestellt. Man kann nach diesem Verfahren weit grössere und gleichmässigere Gefässe darstellen, als es früher durch Blasen möglich war.

Eine beschränkte Anwendung hat O auch seit längerer Zeit für Beleuchtungszwecke gefunden. Am bekanntesten ist das Drummond'sche Kalklicht oder Hydrooxygenlicht, welches entsteht, wenn eine Knallgasflamme auf einen Kalkcylinder, besser auf Zirkonkegel, geleitet wird. Die Knallgasbrenner werden für Leuchtthürme, Signale, zuweilen zur Beleuchtung grösserer Räumlichkeiten (vergl. Hofm. Berichte 1. 15 bis 18) und zu Projektionszwecken (Laterna magica) benutzt.

Eine weitere Verwendung hat O bei der Darstellung von SO_3 gefunden. Letzteres bildet sich, wenn ein Gemisch von SO_2 und O über glühenden Platin-Asbest oder andere Kontaktsubstanzen geleitet wird. In einer deutschen Fabrik wird auf diese Weise SO_3 in grossem Massstabe dargestellt.

In England findet O Anwendung bei der Reinigung des Leuchtgases. Nach Vallon (Ch. Ind. 1888. 522) genügen 44 l O für 100 g im Rohgas enthaltenen H_2S, um das in der Gasreinigungsmasse gebildete Schwefeleisen zu oxydiren. Zur Entfuselung des Branntweins wird ebenfalls O angewendet. Nach Thorne wird O zur Oxydation von Oelen zwecks Bereitung von Firnissen und in Verbindung mit Chlorkalk zum Bleichen noch eine grosse Rolle spielen. v. Helmolt.

Ozon.

Ozon, O_3 wurde 1840 von Schönbein bei der Elektrolyse des H_2O als eine Modifikation des O entdeckt, welche sich durch charakteristischen Geruch und grosse Reaktionsfähigkeit auszeichnet und deshalb auch aktiver O genannt wurde.

Es entsteht häufig bei der Bildung von freiem O oder bei Reaktionen, an denen O theilnimmt, so bei der Elektrolyse von H_2O, bei der Zerlegung von Permanganat, Kaliumbichromat und Superoxyden mit conc. H_2SO_4, ferner bei langsamer Oxydation von feuchtem P, wenn ätherische Oele (Terpentinöl) in einer halbgefüllten Flasche, namentlich bei Sonnenlicht, längere Zeit stehen und öfters geschüttelt werden, bei Verbrennungen von Kohlenwasserstoffen, weshalb die Gase im äusseren Mantel der Flamme einer Weingeistlampe oder eines Bunsenbrenners stark O_3-haltig sind, durch einige mechanische Vorgänge, z. B. wenn Luft aus den Düsen eines Ventilatorgebläses ausströmt, und bei der stillen elektrischen oder Glimmentladung. — In allen diesen Fällen wird nie der gesammte O in O_3 verwandelt, sondern höchstens 5 bis 6%. Houzeau will O mit 34% O_3 erhalten haben.

In Folge der fortwährenden elektrischen Entladungen ist unsere Atm. immer O_3-haltig. Besonders nach starken Gewittern, bei Blitzschlägen giebt sich dies durch den charakteristischen phosphorigen O_3-Geruch zu erkennen. Dass O_3 ein

Ingredienz jeder Waldluft, besonders in Tannenwäldern, sei, ist eine unbewiesene Behauptung, vielmehr hat man stets geringe Mengen H_2O_2 in der Waldluft konstatiren können.

Darstellung. Die sämmtlichen Bildungsvorgänge des O_3, ausgenommen bei der elektrischen Glimmentladung, sind noch sehr hypothetisch und unklar. Die darauf bezüglichen Literaturangaben widersprechen sich in vielen Punkten.

Die erste und bis jetzt noch vortheilhafteste Darstellungsweise des O_3 ist die von W. Siemens (1857) vermittelst der dunklen elektrischen Entladung. Siemens (P. A. **102**. 120) bediente sich einer Induktionsröhre (Siemens'sche Ozonröhre), welche aus zwei in einander geschmolzenen Glasröhren besteht, von denen die innere innen, die äussere aussen mit Metall belegt ist. Durch den Zwischenraum zwischen beiden Röhren wird das zu ozonisirende Gas (Luft oder O) geleitet, während gleichzeitig die metallischen Beschläge mit den Poldrähten eines Ruhmkorff'schen Induktionsapparates verbunden werden. Ein erheblicher Theil des durchgeleiteten O wird dabei unter Lichterscheinung ozonisirt. Sehr geeignet zur Ozonisirung sind auch die Röhren von Berthelot, bei welchen die Metallbeläge durch verd. H_2SO_4 ersetzt sind. Die Siemens'schen Ozonröhren sind vielfach modifizirt worden. So von Babo (Ann. d. chim. phys. 2. Suppl. 267), Houzeau (Ch. C. **1872**. 242), Boillot (Ch. C. **1872**; 546, **1873**. 162), Kolbe (Lehrbuch **1874**. 105) und O. Fröhlich (vergl. Elektrotechn. Zeitschr. **1891**. 340; Prometheus **1891**. Nr. 92). Fröhlich konstruirte Ozonröhren, deren inneres Rohr (Fig. 3 u. 4) aus Metall (Al,Sn), das

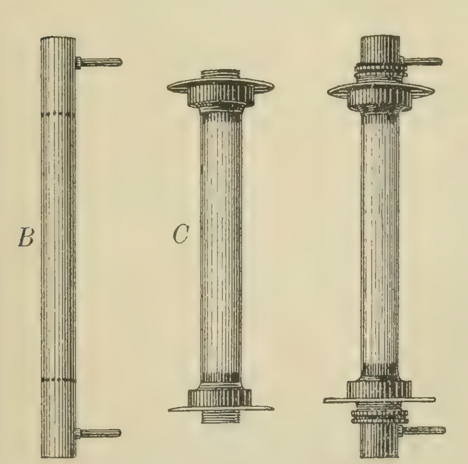



Fig. 3. Verbesserte Ozonröhre.
B Inneres Rohr. *C* Aeusseres Rohr.

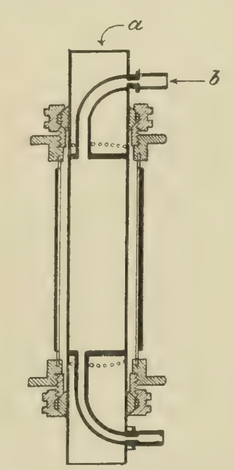


Fig. 4. Verbesserte Ozonröhre.
Durchschnitt.
a Gasstrom. *b* Kühlwasser.

äussere aus Celluloid, Guttapercha, Glimmer, imprägnirtem Holz oder Papier oder irgend einer mechanisch widerstandsfähigen und geschmeidigen, schlechtleitenden Substanz besteht, welche als leitende Fläche aussen einen Stanniolbelag erhält (D.R.P. Nr. 59565). Solche Röhren können durch H_2O, welches die innere Röhre durchströmt, fortwährend gekühlt und somit andauernd benutzt werden. Uebrigens ist die H_2O-Kühlung

für Ozonröhren schon von Wills (B. 6. 769) angegeben, und solche Instrumente sind durch Fisley und Spiller (Nature **1873**. 148) in den Handel gebracht worden.

Eine Siemens'sche Ozonröhre nach Fröhlich liefert, wenn man mit trockener Luft arbeitet, 0,12 mg O_3 per Sekunde. Für technische Zwecke konstruirte Fisley eine Batterie von zehn solcher Ozonröhren (Fig. 5). Dieselbe braucht zum Betriebe eine Pferdekraft und liefert 1,2 mg

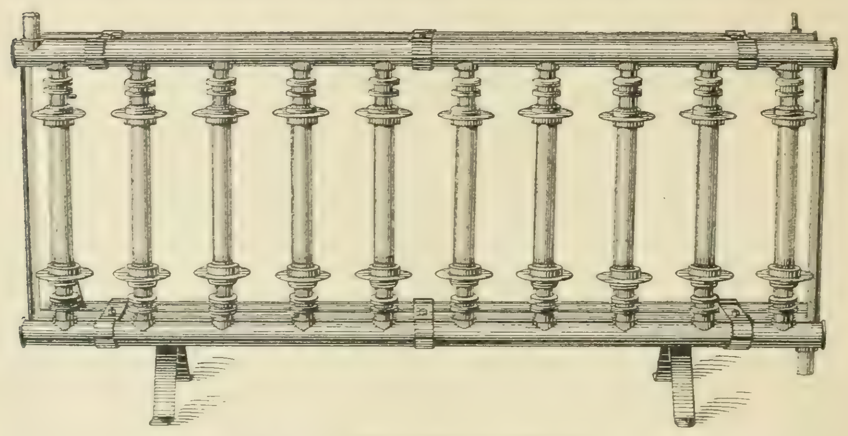


Fig. 5. Ozonröhrenbatterie nach Fisley.

O_3 per Sekunde oder 4,3 g per Stunde. Wichtig für die O_3-Bildung ist die Stärke des Stromes, nur Ströme von hoher Spannung, von ca. 5000 Volt an, rufen dieselbe hervor. Ferner ist die Anzahl der Stromstösse in gegebener Zeit von Einfluss, nur Apparate mit schnell arbeitenden, z. B. rotirenden Kommutatoren liefern genügende Mengen O_3. Die zu ozonisirende Luft muss trocken sein, da feuchte Luft der O_3-Bildung erheblich schadet.

Andere Verfahren zur Darstellung von O_3 vermittelst Elektrizität sind unter Anderem angegeben von Behr in Cöthen (D.R.P. Nr. 39377) und Fahrig in London (D.R.P. Nr. 61319). Letzterer presst Luft direkt oder nach gründlicher Durcharbeitung mittelst Flügeln, Schaufeln etc. durch ein Filter, wodurch sie O_3-reicher gemacht wird. Darauf wird sie erwärmt, getrocknet, wieder stark abgekühlt und unter gleichmässiger Einwirkung der stillen elektrischen Entladung in ein „hoch O_3-haltiges Gemisch" umgewandelt.

Nach Rumine (B. 5. 123) in England und Löw (B. 5. 740) in Frankreich wird O_3 durch Einblasen kalter Luft in die Bunsen'sche Flamme erzeugt. In Amerika soll auf diese Art dargestelltes O_3 zur Entfuselung des Branntweins und zur Essigfabrikation verwandt werden (D. **213**. 130).

Ueber den Erfolg der angeführten Methoden ist wenig bekannt geworden, von einer Herstellung des O_3 im Grossen kann daher noch nicht die Rede sein. Den meisten Erfolg versprechen noch die neuen Ozonröhren Fröhlich's.

Eigenschaften. O_3 ist ein farbloses, riechendes Gas. Der Geruch erinnert entfernt an den des Cl und ruft bei längerem Einathmen Uebelkeit hervor. SG.

24 (H = 1) oder 1,658 (Luft = 1), wonach die Molekularformel als O_3 angenommen wird. Bei starkem Druck (150 Atm.) lässt es sich zu indigoblauen Tropfen verdichten. Es ist bei gewöhnlicher T. ziemlich beständig, verwandelt sich aber bei 300° in O. Bei gewöhnlicher T. kann trockenes O_3 in geschlossenen Glasröhren sehr lange unverändert aufbewahrt werden. O_3 ist in reinem H_2O etwas lösl., die grössere Menge des gelösten O_3 wird jedoch in O verwandelt, ohne dass H_2O_2 gebildet wird; nach drei Tagen ist der ursprüngliche Gehalt auf die Hälfte reduzirt, nach 15 Tagen alles O_3 zersetzt. Nach Carius (A. ch. **174**. 27) nimmt 1 l H_2O höchstens 0,04 bis 0,06 g O_3 auf, nach Schöne (A. ch. **171**. 103) sogar nur 0,0189 g. Die wässerigen Lsgn. verhalten sich gegen organische Stoffe wie reines O_3. Auch von ätherischen Oelen (Terpentin-, Zimmtöl) wird O_3 absorbirt.

O_3 ist nach Schönbein nicht athembar, es entzündet die Schleimhäute, kleinere Thiere werden getödtet, auf organische Substanzen wirkt es durch Oxydation zerstörend und bleichend, weshalb auch die zur O_3-Darstellung dienenden Apparate ohne Korken und Kautschuk konstruirt werden müssen. P, S, As werden zu den entsprechenden Säuren, Schwefelmetalle zu Sulfaten, N und NH_3 zu N_2O_3 und HNO_3, Ag und Pb unter Schwärzung zu den entsprechenden Superoxyden oxydirt. Aus KJ scheidet es sofort J aus, Thalliumhydroxydul wird braun gefärbt, Guajaktinktur gebläut. Diese Reaktionen dienen zur Erkennung des O_3. Am sichersten ist die Prüfung mit Thalliumoxydulpapier und die Schwärzung eines blanken Silberblechs, da die meisten anderen Reaktionen auch von H_2O_2, Cl und N_2O_3 hervorgebracht werden. Nach Wurster (B. **1888**. 921) wird Papier, welches mit Tetramethylparaphenylendiamin getränkt ist, durch O_3 blau gefärbt, worauf sich eine genaue kolorimetrische O_3-Bestimmung gründen lässt.

Anwendung. Rumine und Löw (s. oben) verwendeten O_3 zur Entfuselung von Branntwein und zur Darstellung von Essig. Vielleicht könnte es, im Grossen dargestellt, in der Bleicherei Verwendung finden, wobei fraglich bleibt, ob es die Konkurrenz mit Cl und H_2O_2 aushält. Die Elfenbeinbleiche mit Terpentinöl am Licht und an der Luft beruht auf der Bildung von O_3, ebenso die Rasenbleiche, auch die Desinfektion mittelst ätherischer Oele. Nach Hofmann's Berichten (1. 24) würde eine wohlfeile O_3-Quelle auch auf die chemische Grossindustrie von grossem Einfluss sein, da N durch O_3 leicht in HNO_3 übergeführt wird. Es würde somit die O_3-Industrie nichts Geringeres in sich schliessen, als die Synthese dieser wichtigen, bisher nur dem Salpeter entlehnten und daher kostspieligen Mineralsäure.

Vielfach ist O_3 zu medizinischen Zwecken vorgeschlagen worden. Besonders Lender (Göschen's Deutsche Klinik 1872 und 1873) ist hierfür eingetreten. Seine Bemühungen haben aber wenig Erfolg gehabt, da sie seitens der Aerzte lebhaften Widerspruch erfuhren. Denn bei grösseren Quantitäten (Inhalationen) sind die sekundären Erscheinungen, Entzündung der Schleimhäute, Zerstörung der Gewebe, weit nachtheiliger, als die durch die Oxydationswirkung hervorgebrachten Vortheile, welche übrigens von Liebreich gänzlich in Abrede gestellt werden, da das leicht zersetzliche O_3 überhaupt nicht als solches ins Blut gelange, sondern schon, ehe es die Respirationsorgane erreicht, in O umgewandelt ist. Im Ozonwasser wiederum können nur so geringe Mengen O_3 enthalten sein, dass davon kaum eine Wirkung zu erwarten ist. Das nach Lender's Vorschrift von Krebs, Knoll u. Co. in den Handel gebrachte O_3-Wasser enthielt nach Carius nur 0,0087 bis 0,0095 g O_3 in 1 l. Ob das von Graf u. Co. in Berlin (D.R.P. Nr. 52452) durch Zusatz von NaCl erzeugte „haltbare Ozonwasser" zu medizinischen Zwecken geeigneter ist, soll hier nicht entschieden werden. Auch die Bedeutung des O_3 als Desinfektionsmittel ist nach H. Sonntag (Z. Hyg. **8**. 95) eine geringe, da es einfachere und bessere Mittel gibt. Graf u. Co. fabrizirten Ozonöl (D.R.P. Nr. 36392) durch Einleiten von reinem ozonisirtem O in Fette und harzende Oele. Fröhlich empfiehlt O_3 zur Bekämpfung der Reblaus, indem man in das Erdreich des infizirten Landes einen andauernden Strom ozonisirten O leitet, welcher die Thiere tödtet, für die Wurzeln aber völlig unschädlich ist, was den Hauptvorzug des Verfahrens bilden würde. Auch bakterienhaltiges H_2O kann durch Einleiten von O_3 sterilisirt werden. Im Gährungsgewerbe könnte O_3 mit Erfolg zur Fernhaltung von schädlichen Bakterien, zur Erzeugung einer reinen Gährung, Verhinderung der Nachgährung etc. Anwendung finden. Fröhlich gibt auch an, O_3 durch Kompression auf 9 Atm. in einen aufbewahrbaren, transportablen Zustand gebracht zu haben. Für den Markt müsste allerdings ein noch viel stärkeres Zusammenpressen erfolgen.

v. Helmolt.

Wasserstoffsuperoxyd.

Wasserstoffsuperoxyd. H_2O_2 wurde 1818 von Thénard bei Einwirkung von verd. HCl auf BaO_2 entdeckt. Es findet sich in geringer Menge in atmosphärischer Luft, in jedem Regenwasser (0,05 bis 1 mg in 1 l), häufig auch im Schnee, nicht aber in Thau und Reif. Seine Entstehung in der Luft beruht nach Carius auf Einwirkung von O_3 auf NH_3, wobei Ammoniumnitrit, H_2O_2 und O gebildet werden. Ueberhaupt scheint bei den meisten Prozessen, bei welchen sich O_3 bildet, auch H_2O_2 zu entstehen und umgekehrt, so bei der langsamen Oxydation von feuchtem P an der Luft, bei Verbrennungen, wenn die Flamme rasch abgekühlt wird (Traube), beim Schütteln von Terpentinöl mit H_2O und Luft, ferner bildet sich H_2O_2, wenn in einer mit Luft gefüllten Flasche Zn, Cu, Pb, Fe mit H_2O oder verd. H_2SO_4 geschüttelt werden, durch Oxydation von Gerbsäure und Pyrogallussäure an der Luft etc.

Darstellung. Fein geriebenes BaO_2 oder das käufliche sogen. Hydrat wird nach Thomsen (B. 7. 74) durch Eintragen in verd. HCl gelöst, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtr. und abgekühlten Lsg. wird darauf soviel Barytwasser zugesetzt, bis die fremden Oxyde und die Kieselsäure gefällt sind und sich ein schwacher Niederschlag von Baryumsuperoxydhydrat gebildet hat. Aus dieser filtr. Lsg. wird durch überschüssig hinzugesetztes Barytwasser das darin enthaltene Superoxydhydrat als kryst. Niederschlag gefällt. Derselbe wird filtr. und mit kaltem H_2O ausgewaschen. In feuchtem Zustande kann das so erhaltene Hydrat in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, ohne sich zu zersetzen. Um daraus H_2O_2 darzustellen, wird es unter Umrühren in verd. H_2SO_4 eingetragen, bis fast alle Säure neutralisirt ist. Vom $BaSO_4$ wird abfiltr., im Filtr. die letzte Spur H_2SO_4 durch Barytwasser gefällt und nochmals filtr. Die Lsg. enthält je nach der Konzentration der angewandten Säure wechselnde Mengen H_2O_2.

A. Bourgougnon (Journ. Americ. Soc. **12**. 64) zersetzt BaO_2 mit HFl, ein anderer Fabrikant in Frankreich mit H_3PO_4. Dupré und Balard (C. r. 55. 736, 758) tragen das feingepulverte BaO_2 in kleinen Portionen allmählich in eine Lsg. von CO_2 in H_2O ein. Nach Lunge (Zeitschr. f. angew. Chemie **1890**. 3) wird in einer der ersten Fabriken von Paris BaO_2 mit wässeriger CO_2 unter Druck zerlegt, auch die Filtration vom $BaCO_3$ erfolgt unter Druck. Böttger (D. **182**. 427) zersetzt durch Kieselfluorwasserstoff. S. Lustig in Breslau (D.R.P. Nr. 40690) schüttelt Zinkamalgam mit Luft und alkoholischer H_2SO_4 (96 Vol. Alk., 4 Vol. H_2SO_4 [1.3]). Durch Abdest. des Alk. im Vakuum wird eine konz. wässerige Lsg. von H_2O_2 erhalten. Traube (D.R.P. Nr. 48542) schüttelt flüss. Zinkamalgam mit Luft und Kalkmilch. Es fällt ein Niederschlag von Zinkoxydkalk und CaO_2, welcher durch eine Säure, die mit Zn und Ca unlösl. Salze bildet, zersetzt wird. Es ist nicht bekannt, ob die zuletzt genannten Verfahren Eingang in die Praxis gefunden haben.

Die verd. Lsgn. des H_2O_2 lassen sich durch Ausfrieren oder Verdampfen im trockenen Luftstrome konz., so dass reines H_2O_2 hinterbleibt. In den meisten Fällen wird H_2O_2 jedoch verd. angewandt und demgemäss in den Handel gebracht.

Eigenschaften. H_2O_2, MG. 34 mit 5,882 H und 94,118 O, bildet eine farblose, syrupöse Flüss. vom SG. 1,452; es schmeckt schrumpfend bitter und

erzeugt auf der Zunge einen weissen Fleck. Es erstarrt noch nicht bei — 30°. Bei längerem Stehen, schnell bei mässigem Erwärmen, zerfällt es in H_2O und O. durch stärkeres Erhitzen kann die Zersetzung unter Explosion erfolgen. Holzkohle, sowie einige Metalle, besonders Ag, Au, Pt, im fein vertheilten Zustande bewirken schon beim blossen Kontakt Zersetzung, auch durch Anwesenheit anderer Körper wird die Zersetzung mehr oder weniger begünstigt.

H_2O_2 löst sich leicht in H_2O und Alk., schwieriger in Ae. Die wässerige, schwach angesäuerte Lsg. ist viel haltbarer, als das reine H_2O_2, sie verträgt Siede-T. und lässt sich in gut verschlossenen Gefässen Monate lang aufbewahren, ohne sich zu zersetzen. Die Lsg. in Ae. ist fast unzersetzt destillirbar. Nach Kingzett (Engl. Pat. 1888 Nr. 15993) lässt sich H_2O_2 bei Zusatz von 1 % Alk., Essigsäure, Chloral, Chloroform, Glycerin u. A. lange unzersetzt aufbewahren.

H_2O_2 wirkt stark oxydirend. Es verwandelt Sulfide in Sulfate, scheidet aus H_2S S, aus HCl und HJ Cl resp. J ab. Gegen Verbindungen. welche leicht O abgeben, wie Ag_2O, Hyperoxyde etc., verhält es sich reduzirend, indem es ein At. O abgiebt, welches mit dem O der betreffenden Verbindung zum Molekül zusammentritt und frei wird.

Nachweis und Erkennung. H_2O_2 zersetzt Jodkalium langsam, bei Gegenwart von $FeSO_4$ jedoch scheidet sich sofort J aus, welches Stärkekleister blau färbt. Ebenso wird Guajaktinktur bei Gegenwart von $FeSO_4$ sofort gebläut, Indigo-Lsg. entfärbt. Beim Schütteln von H_2O_2 mit einer Chromsäure-Lsg. und Ae. färbt sich die ätherische Schicht dunkelblau. Die quantitative Bestimmung beruht auf der Zersetzung einer schwefelsauren Permanganatlösung: $2 KMnO_4 + 3 H_2SO_4 + 5 H_2O_2 = 2 MnSO_4 + K_2SO_4 + 8 H_2O + 5 O_2$. Man lässt zu dem Zwecke Kaliumpermanganat zu der mit H_2SO_4 versetzten Lsg. von H_2O_2 fliessen, bis bleibende Rothfärbung eintritt.

Anwendung. Vermöge seiner oxydirenden und reduzirenden Wirkungen ist H_2O_2 ein ausgezeichnetes Bleichmittel und wird in der Woll- und Baumwollbleicherei, auch zum Bleichen von Seide, besonders wilder Seiden, von Federn, Knochen, Elfenbein ziemlich stark benutzt. Ferner dient es schon seit längerer Zeit als Haarbleichmittel, indem es den Haaren eine pikante hellblonde Farbe verleiht. Das „Eau de fontaine de jouvence“, das „golden hair water“ und ähnliche Fabrikate sind stark verd., durch Zusatz einer geringen Menge Säure haltbar gemachte Lsgn. von H_2O_2. Es dient ferner zum Restauriren alter Oelgemälde und Zeichnungen, indem es das Schwefelblei derselben, welches das dunkle und vergilbte Aussehen hervorbringt, in Bleisulfat verwandelt und so die ursprüngliche Farbe wiederherstellt. In der Photographie dient es zur Entfernung der letzten Reste von Natriumhyposulfit, in der Medizin als Desinfektionsmittel, namentlich zur Behandlung von Wunden (C. r. **95**. 51), als Mund- und Waschwasser etc.

Pechnick, Bögel und Stein (D.R.P. Nr. 56466) wollen es zur Reinigung von Zuckersäften und -Lsgn. anwenden; Busse (Biedermanns Centralbl. **1882**. 789) empfiehlt H_2O_2 zur Konservirung der Milch; nach Schrodt (Milchztg. **1883**) dagegen verzögert H_2O_2 zwar den Eintritt der sauren Reaktion, kann aber die fortschreitende Säurebildung der Milch nicht aufhalten. Pommer und Ebell in Hannover (D.R.P. Nr. 28071) empfehlen einen Zusatz von H_2O_2 oder den Superoxyden von Sr, Ca, K, Na zu Bier, Wein, Most und Würze in Bottichen, Fässern, Kühlschiffen etc. zur Regulirung der Hefenentwickelung, sowie zur Unterdrückung der Entwickelung von Säurefermenten in gährenden Flüss. Nach Lunge (D.R.P. Nr. 34436) ist H_2O_2 als Antichlor zur Entfernung der letzten Spuren Cl aus Faserstoffen, um den Bleichgeruch zu entfernen, empfehlenswerth; den gleichen Dienst soll es nach dem Schwefeln der Wolle und Seide leisten, indem es die hartnäckig anhängende SO_2 oxydirt.

Wenn auch die Verwendung des H_2O_2 in vielen der angeführten Fälle eine problematische oder beschränkte bleiben wird, so hat es doch schon in der Bleicherei eine Bedeutung gewonnen, welche nicht zu unterschätzen ist. Es besitzt vor anderen Bleichmitteln, hauptsächlich Cl, den grossen Vorzug, geruchlos zu sein und die Faser fast gar nicht anzugreifen. Wenn es gelingt, H_2O_2 billig genug herzustellen, was bei dem sicher bevorstehenden Billigerwerden der Superoxyde wohl anzunehmen ist, müsste es ohne Zweifel alle übrigen Bleichmittel verdrängen und würde eine Industrie von grossem Umfange ins Leben rufen, während es vorläufig noch wegen des ziemlich hohen Preises in beschränktem Masse hergestellt wird.

v. Helmolt.

Wasserstoff.

Wasserstoff, H kommt nur ausnahmsweise in freiem Zustande auf der Erde vor. Er wurde nachgewiesen in Vulkangasen und in den Gasen, welche den Erdölquellen entstammen (Naturgas). Dagegen enthält H_2O 11,11 % H, auch findet er sich chemisch gebunden in den meisten organischen Substanzen.

Paracelsus im 16. Jahrh. war der Erste, welcher das Auftreten des brennbaren H bei der Einwirkung von Säuren auf gewisse Metalle beobachtete, ohne seine Natur zu erkennen. Er nannte ihn brennbare Luft. Erst Cavendish (1781) fand, dass diese brennbare Luft beim Verbrennen H_2O bilde, und Lavoisier wies 1783 durch die Elektrolyse des H_2O nach, dass H ein Bestandtheil desselben sei.

Darstellung. Die Darstellung des H im Grossen wurde schon von Fontana 1780 und Courbelle 1794 durch Zerlegung von Wasserdampf vermittelst glühenden Fe resp. glühender Kohlen versucht. Seitdem sind die Versuche fortgesetzt worden, und heute fehlt es nicht an Vorschlägen und Methoden, H im Grossen darzustellen. Jedoch kann die Aufgabe noch keineswegs als gelöst gelten.

Fontana's Methode, Wasserdämpfe durch glühendes Fe zu zersetzen: $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$, wurde später von Giffard (D. 227. 366) wieder aufgenommen, aber bald verlassen. Nach demselben Prinzip stellt Belou (D.R.P. 1887 Nr. 43 989) in Paris reinen H dar, indem er Wasserdampf über in Retorten befindliches glühendes Fe leitet. Das gebildete Fe_2O_3 wird durch Einstreuen von Kohlenpulver wieder reduzirt. Die sich entwickelnden Gase (CO_2 und CO) werden zum Erhitzen der Retorten verwandt. Das Fe ist in den Retorten in Form aufrecht stehender Stangen oder Röhren angebracht. Die Kohle wird aus mit hermetischen Abschlüssen versehenen Trichtern in die Retorten eingefüllt. Oettel (Engl. P. 1885 Nr. 16 759) leitet Wasserdampf durch hoch erhitzte, mit Fe-Spähnen gefüllte Röhren, in welchen ein Vakuum erzeugt wird.

Wird Wasserdampf durch glühende Kohlen zersetzt, so entsteht ein Gas, welches neben H wechselnde Mengen CO_2 und CO enthält. Dies unter dem Namen Wassergas bekannte Gasgemisch diente schon seit längerer Zeit zu Heizungs- und Beleuchtungszwecken, wenn auch in beschränktem Masse, da es bisher nicht gelang, die Entstehung des giftigen CO zu vermeiden. Ein von Fayes 1860 konstruirter Apparat erzeugte ein Gas, welches fast nur H und CO_2 enthielt und ziemlich frei von CO war. Fayes erreichte dies, indem er mit überschüssigem Wasserdampf arbeitete. Bei der Zersetzung von H_2O durch glühende Kohle bildet sich zunächst CO_2 und H nach: $2H_2O + C = CO_2 + 2H_2$, dabei kommt die CO_2 mit überschüssiger Kohle in Berührung und wird zum Theil zu CO reducirt: $CO_2 + C = 2CO$. Ist jedoch Wasserdampf im Ueberschuss vorhanden, so findet Rückbildung von CO_2 und Bildung neuer Mengen H statt: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Fayes erhielt also ein Gemisch von unzersetztem Wasserdampf, CO_2 und H, welches durch Abkühlen vom H_2O, durch $Ca(OH)_2$ von der CO_2 befreit wurde und fast reinen H lieferte. Fayes giebt an, dass er in 24 Stunden 1000 bis 1200 cbm gereinigten H erhielt, dessen Gesammtkosten er, ohne Arbeitslohn und Preis des Apparates, auf 4,5 Cent. pro 1 cbm berechnet (Hofm. Ber. 1. 29). Obwohl diese Darstellungsweise anfangs günstige

Resultate ergab, wurde sie doch wieder wegen technischer Schwierigkeiten aufgegeben. Neuere Versuche in dieser Richtung wurden angestellt von C. Hessel in Kilburn (Engl. P. 1880 Nr. 3584), G. E. Moore in New York (D.R.P. 1886 Nr. 35203), Hembert und Henry 1886 (C. r. **101**. 797). Krupp in Essen (D.R.P. 1893 Nr. 67827) imprägnirt die zu verbrennende Kohle mit lösl. Hydraten oder Karbonaten der Alkalien oder alkalischen Erden oder mit solchen Verbindungen der letzteren, welche bei ihrer Zersetzung Karbonate liefern. Schon bei ziemlich niedriger T. tritt, wenn Wasserdampf darüber geleitet wird, eine reichliche Gasentwickelung von fast nur CO_2 und H ein. Der Prozess vollzieht sich unter Ausschluss von Luft und anderen N enthaltenden Gasen, und das entstehende Wassergas ist frei von N. Es lässt sich direkt als Brenn- oder Heizgas verwerthen und ist nicht giftig. Durch Ueberleiten des Gasgemisches über eine zur Absorption von CO_2 geeignete Substanz lässt sich technisch reiner H, sowie durch Wiederentwickelung der absorbirten CO_2 technisch reine CO_2 gewinnen. Wenn sich die Angaben bestätigen, so würde dies einen grossen Fortschritt besonders in der Heizungs- und Beleuchtungstechnik bedeuten. In Nordamerika benutzt man schon jetzt statt des Leuchtgases durch Oelgas karburirtes Wassergas zur Beleuchtung.

H kann ferner durch Einwirkung verd. Säuren auf gewisse Metalle dargestellt werden. Von historischem Interesse ist der von Giffard 1867 zur Entwickelung von H aus Fe und verd. H_2SO_4 konstruirte Apparat. Der H kostete pro 1 cbm 1 Frank. Egasse (Jahresb. d. ch. Tech. **1884**) gewinnt H aus Zn und HCl. 1 cbm kostet 0,80 Mark, doch kann auch das erhaltene $ZnCl_2$ zur Desinfection, Imprägniren etc. verwerthet werden. Konther in Berlin (D.R.P. 1887 Nr. 42456) nimmt Fe und HCl. Die entstehende wässerige Eisenchlorürlsg. wird durch rasche und starke Erhitzung in HCl, H und Fe_3O_4 zerlegt: $3FeCl_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$, somit wird HCl wiedergewonnen.

W. Majert und G. Richter (D.R.P. 1888 Nr. 39898 und 42488) stützten sich auf das Verfahren von Tessié du Motay und Maréchal (Bl. 1868. **1**. 334), nach welchem NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ wenn mit Kohle in eisernen Retorten erhitzt, ihr Hydratwasser unter Zersetzung abgeben: $C + 2Ca(OH)_2 = 2CaO + CO_2 + 2H_2$, und fanden, dass an Stelle der Kohle Zinkstaub viel bessere Dienste leistet. Nach D.R.P. Nr. 42488 wird eine innige Mischung von Zinkstaub mit bei 300° getrocknetem $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, zweifach gewässertem Chlorcalcium oder der entsprechenden Doppelverbindung mit NaCl (KCl), hydratisirtem Zement, Bauxit, H_2O-haltigem Alkalithonerdehydrat, NaOH, KOH oder irgend einem Gemisch aus vorstehenden Körpern hergestellt, so dass auf 1 Mol. Zinkstaub 1 Mol. Hydratwasser kommt. Diese Mischung wird in Blechbüchsen von 10 cm Durchmesser und 40 cm Länge gefüllt, welche verlöthet werden. Durch Erhitzen bis zur Rothglut tritt nach: $Zn + Ca(OH)_2 = ZnO + CaO + H_2$ Zersetzung ein, wobei die Löthstelle schmilzt und der entwickelte H durch Röhren abgeleitet werden kann. Für militärische Zwecke können mehrere solcher Röhren auf einem fahrbaren Gestell so angebracht werden, dass sie auf demselben gleichzeitig erh. und das entwickelte Gas in einen gemeinsamen Behälter mit hydraulischem Verschluss geleitet werden kann. Die Gaserzeugung

ist eine kontinuirliche, da jedes Rohr, sobald der Inhalt ausgenutzt ist, während des Betriebes herausgenommen, entleert und neu beschickt werden kann.

Der Apparat von Majert und Richter erregte grosses Aufsehen, da er besonders zum schnellen Füllen von Luftballons im Kriege sehr geeignet erschien. Der Preis des so dargestellten H ist jedoch ein sehr hoher, da eine Bombe, welche 2 cbm liefert, auf 9 Mk. zu stehen kommt.

Statt Zn-Staub empfiehlt Jacoby (D.R.P. 1888 Nr. 47079) Fe-Feile, Fe-Pulver etc. zur Zersetzung des $Ca(OH)_2$. Die Ausbeute an H soll grösser sein als bei Anwendung von Zn-Staub, indem 1 g Zn-Staub 130 ccm H, 1 g Fe-Pulver 200 ccm H liefert, welcher überdies völlig rein (As-frei) ist.

In Griesheim a. Rh. wird H durch Elektrolyse von Chlorkalium dargestellt: $2KCl = 2K + Cl_2$ und $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$. Hierbei erhält man also gleichzeitig Cl und KOH. Cl und H werden im komprimirten Zustande verkauft.

Eigenschaften. H ist ein farb- und geruchloses Gas. AG. 1. Er ist von allen Gasen am schwierigsten zu verflüssigen, da er die niedrigste kritische T. (— 180°) besitzt, mithin auch die stärkste Abkühlung verlangt. Pictet erhielt ihn durch Compriminen auf 650 Atm. bei — 150° in Form einer stahlblauen, rasch verdunstenden Flüss. Cailletet und Wroblewsky konnten ihn bei — 300° und 280 Atm. Druck nur zu einem grauen Nebel verdichten. Olszewsky kühlte auf 100 Atm. gepressten H durch flüssigen, im Vakuum verdampfenden N ab und ermässigte dann den Druck auf 40 Atm., wodurch der H verflüssigt wurde, aber so rasch wieder verdampfte, dass der N theilweise fest wurde. Der Sied. des H ergab sich hierbei zu — 215°.

1 l H wiegt bei 760 mm Druck und 0° = 0,089567 g, SG. auf Luft bezogen = 0,06926. Die Verbrennungswärme von 1 kg H von 760 mm und 0° beträgt 34462 Wärmeeinheiten, ist also bedeutend höher als die aller übrigen Körper. Seine Verbrennungs-T. ist 1789° beim Verbrennen im Vakuum, 1254° beim Verbrennen an der Luft (Valerius, J. d. Ch. **1874**. 58). H ist wenig in H_2O lösl. Er ist nicht athembar. Beim Athmen von reinem H erfolgt sofortiger Tod durch Ersticken wegen Mangels an O.

Wegen seiner Leichtigkeit und Beweglichkeit diffundirt H leichter als andere Gase durch poröse Körper, durch animalische und vegetabilische Häute, Kautschuk u. dergl. Sogar manche Metalle, wie Fe, Pt, Au, vermag er zu durchdringen, wenn sie sich im glühenden Zustande befinden. So nimmt nach Graham (A. ch. Suppl. C. 293) ein Palladiumcylinder von 1 mm Wandstärke pro Minute und Quadratmeter 4 l H auf. Befestigt man bei der Elektrolyse von H_2O am — Pol ein Stück Palladiumblech, so absorbirt es das 900fache seines Volumens H. Auch beim Erhitzen von Pd auf 100° findet Absorption von H statt. Graham betrachtet das Wasserstoff-Palladium, Pd_2H, als eine Legirung, wofür das unveränderte metallische Aussehen und das physikalische Verhalten sprechen. Auch K und Na absorbiren beim Erhitzen H und bilden Legirungen K_2H und Na_2H. Dieselben sind weich, amalgamähnlich, entzünden sich an der Luft und dissoziiren bei höherer T. Nicht zu verwechseln mit diesen Legirungen sind die Kondensationserscheinungen, welche poröse Körper, wie Platinschwamm, Kohle, poröses Nickel, auf H bewirken. Dieselben beruhen auf Oberflächenanziehung.

Freier H hat nur eine geringe Reaktionsfähigkeit. Er verbindet sich mit O erst bei der Entflammung zu H_2O. Seine Flamme ist schwach bläulich und sehr lichtschwach, besitzt aber eine sehr hohe T., so dass feste Körper, wie Kalk, Pt, durch die Wasserstoffflamme in strahlende Weissglut versetzt werden.

Erst bei hoher T. und besonders im status nascendi äussert sich seine kräftige chemische Wirkung. Er ist dann das kräftigste Reduktionsmittel, welches uns zu Gebote steht.

Anwendung. Seine industrielle Anwendung verdankt H seiner hohen Verbrennungswärme und seinem geringen Volumgewicht. Die Verwendung des H als Wärme- und Lichterzeuger ist allerdings stets eine beschränkte geblieben,

da man sich meistens billigerer und bequemer zugänglicher Materialien bedienen konnte. Als Wärmeerzeuger spielt H im Knallgasgebläse, welches in der Pt-Industrie unentbehrlich ist, eine Rolle (vergl. O), ferner als wesentlichster Bestandtheil des Wassergases (s. oben). Erwähnenswerth ist die Anwendung des Luft-Wasserstoffgebläses zum Löthen von Bleiplatten in H_2SO_4-Fabrikanlagen. Nach Winkler (Deutsches Industriebl. **1872**. 182) dürfte H auch zur Selbstlöthung anderer Metalle in Zukunft eine grosse Rolle spielen.

Die Bedeutung des H als Lichtquelle ist ebenfalls eine minderwerthige. Die Döbereiner'sche Zündmaschine, welche auf der Eigenschaft des Platinschwamms, H zu entzünden, beruht, gehört der Vergangenheit an. Zur Erzeugung des Drummond'schen Kalklichtes, des Zirkonlichtes u. A. begnügt man sich in den meisten Fällen mit dem Sauerstoff-Leuchtgasgebläse, während früher die reine Knallgasflamme vorgezogen wurde.

Die von Gillard 1846 in Frankreich eingeführte Wasserstoffbeleuchtung, welche darauf beruhte, dass auf die Brenner, aus welchen Wassergas oder reiner H strömte, Körbe aus Platindraht gesetzt wurden, die durch das entzündete Gas in Weissglut geriethen (Platingas), vermochte sich nicht lange zu behaupten (vergl. Hofmann's Berichte **1**. 32). Ebensowenig waren die Versuche von White, Leprince u. A., mit Kohlenwasserstoffdämpfen gemengtes (karburirtes) Wasserstoffgas zur Beleuchtung zu verwenden, von langer Dauer.

Die Hauptverwendung des H ist die zur Füllung von Luftballons. Obwohl Leuchtgas, weil oft bequemer und billiger zugänglich, häufiger als H zu diesem Zwecke verwandt wird, hat letzterer in neuerer Zeit wieder erhöhte Bedeutung gewonnen, seitdem man den Luftballon als wichtiges Hülfsmittel im Kriege hat schätzen lernen. Da im Felde Leuchtgas nur selten zu Gebote steht, fand man im H den besten Ersatz. Man führt ihn in gusseisernen Bomben mit, welche bei einem Durchmesser von 20 cm 35 l Inhalt haben und das Gas auf 200, nach anderen Angaben sogar auf 500 Atm. komprimirt, enthalten.

v. Helmolt.

Wasser.

Von dem ungeheuren Wasservorrath der Erde, der etwa drei Viertel der Oberfläche derselben bedeckt, befindet sich ein erheblicher Theil in dampfförmigem Zustande in der Atm., aus welcher sich unausgesetzt Niederschläge: Nebel, Thau, Regen, Schnee, Reif, Hagel bilden, die man atmosphärisches oder Meteorwasser nennt. Die Menge dieses jährlich niederfallenden Meteorwassers ist im Allgemeinen in den Tropen und in der Nähe des Meeres am grössten, im Norden am geringsten; grösser im Gebirge als in der Ebene.

Deutschland hat eine mittlere Regenhöhe von 67 cm; davon fallen im Sommer (Juni bis August) 24 cm, im Herbst 16, im Frühling 15 und im Winter nur 12 cm. Auf Berlin entfallen im Mittel 57, auf Clausthal im Harz 143 cm. In extremen Fällen kann man ein Tagesmaximum von 100 mm und darüber erwarten. Die folgende Tabelle gibt die grössten stündlichen Niederschlagshöhen. Nur die Fälle sind berücksichtigt, in welchen die stündliche Niederschlagshöhe 30 mm überschritt. Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Dauer des Niederschlags in Stunden (h) und Minuten (m):

Ort	Dauer	mm	Ort	Dauer	mm
Sondershausen . .	(1 h 30 m)	35 mm	Königsberg i. P. . .	(45 m)	69 mm
Elster i. S.	(1 h)	36 „	Kiel	(20 m)	71 „
Beuthen i. O.-S. .	(3 h)	37 „	Posen	(20 m)	72 „
Schlüchtern . . .	(3 h)	42 „	Trier	(1 h)	73 „
Ratibor	(1½ h)	45 „	Waltershausen . . .	(1 h)	75 „
Dresden	(1½ h)	50 „	Wernigerode . . .	(30 m)	79 „
Mühlhausen i. Th. .	(1 h)	54 „	Dresden	(30 m)	82 „
Kolberg	(30 m)	56 „	Klausthal	(25 m)	86 „
Tharant	(1 h)	58 „	Annaberg i. S. . . .	(15 h)	96 „
Torgau	(1 h)	60 „	Gütersloh	(7 m)	123 „
Breslau	(1½ h)	63 „	Wermsdorf i. S. . .	(15 m)	126 „
Dresden	(20 m)	66 „			

Die Regenmengen einzelner Jahre differiren oft ganz bedeutend: für Frankfurt beträgt die Regenhöhe im Durchschnitt von 30 Jahren 60 cm; 1864 betrug sie nur 36, 1867 dagegen 144 cm.

Für gewisse gewerbliche und industrielle Anlagen, wie Kanalisationen und sonstige Ableitungseinrichtungen, muss auf die Regenhöhe Rücksicht genommen werden (F. Fischer, Das W. 1891. 1).

Das Meteorwasser enthält stets die Bestandtheile der Luft in dem ihrer Löslichkeit entsprechenden Verhältnisse, sowie ihre Verunreinigungen. 1 l Regenwasser enthielt nach Reichardt (A. P. 206. 193) im Januar bei 4° gesammelt 32,4 cc, im Juni bei 15° gesammelt 24,9 cc Gase von folgender Zusammensetzung:

	O	N	CO_2
Januar	31,8	61,5	6,7
Juni	27,0	64,2	8,8

Bei Gewittern ist im Regenwasser zuweilen H_2O_2 enthalten. Organische Stoffe wurden bereits 1750 von Marggraff darin nachgewiesen. NH_3, HNO_3, HNO_2, H_2SO_4 sind meistens vorhanden. Die Gesammtmenge der Verunreinigungen beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 1,0 %.

Zahlreiche Analysen von Regenwasser hat die Rivers Pollution Commission in England ausgeführt (VI Report **1874**). Folgende Angaben sind die Durchschnittszahlen aus 73 Analysen des Regenwassers über ganz England aus den Jahren 1869 bis 1873 (Jurisch, Verunr. d. Gew. **1890**. 32).

	mg in 1 l
Gesammtmenge der festen Bestandtheile	39,5
Organischer Kohlenstoff	0,99
Organischer Stickstoff	0,22
Ammoniak	0,5
Stickstoff als Nitrate und Nitrite	0,07
Gesammter gebundener Stickstoff	0,71
Chlor	6,3
Temporäre Härte	3
Permanente „	17
Totale „	6,2

Der Regen in Caracas (Venezuela) enthielt im zweijährigen Durchschnitte (1883 bis 1885) in 1 l 2,23 (Maximum 16,25, Minimum 0,20) mg N_2O_5; der von St. Denis (Gesellschaftsinseln) von 1887 durchschnittlich 2,67 mg (0,4 bis 12,5) N_2O_5.

Regenwasser im Elsass enthielt nach Boussingault nur 0,18 mg, solches in England nach Lawes und Gilbert nur 0,42 mg N_2O_5 in 1 l.

Der durchschnittliche Gehalt an NH_3 betrug 1,55 (Maximum 4,01, Minimum 0,37) mg in 1 l in Caracas, 0,52 im Elsass (Boussingault) und 0,97 in England (Lawes und Gilbert).

Der Gehalt des Regenwassers an NH_3 ist in den Tropen grösser als in gemässigten Klimaten (A. Muntz und V. Marcano, C. r. **108**. 1062; **113**. 779; **114**. 184).

Wasser aus frisch gefallenem Schnee enthielt in 1 l 1,78 mg NH_3, dagegen 0,34 mg nachdem der Schnee 36 Stunden auf Gartenerde gelegen hatte (Boussingault, C. r. **46**. 1175). Dass Schnee aus dem Boden NH_3 aufnimmt, ist wiederholt bestätigt. Auch die Verunreinigungen der Luft werden vom Schnee absorbirt. Frisch gefallener Schnee enthielt in 1 kg 6,96 mg H_2SO_4; am folgenden Tage 17,6 mg, nach 10 Tagen 62,2 und nach 16 Tagen 91,8 mg (Sendtner, Bayer. Ind. u. Gewerbebl. **1887**; F. Fischer, Das W. **1891**. 7.; Ch. Soc. Ind. **1892**. 320).

Ein sehr grosser Theil des Meteorwassers kehrt unmittelbar durch Verdunstung in die Atmosphäre zurück, mehr im Sommer, weniger im Winter. Das Uebrige sickert theilweise in den Boden, dringt in Spalten und Risse und gelangt meist schon in geringer Tiefe auf undurchlässige Schichten (Lehm, Thon, Fels), sammelt sich und breitet sich nach den Seiten hin in mehr oder weniger horizontaler Richtung aus, je nach der Schichtenbildung. Diese mitunter recht beträchtlichen Wassermengen bilden das sogenannte Grund- oder Unterwasser. Findet dieses keinen Abfluss, so kann es nur durch Verdunsten wieder verschwinden, was wohl selten ganz der Fall ist, da stets neue Mengen hinzukommen. In den meisten Fällen gelangt das Grundwasser durch Spalten wieder ins Freie und bildet so Quellen, die mit dem auf der Erdoberfläche sich sammelnden durch Bäche und Flüsse dem Meere zugeführt werden. Bei starkem Ab- und schwachem Zuflusse kann das Grundwasser, besonders bei anhaltendem Regen, erheblich steigen, zuweilen über die Oberfläche des Bodens, und Ueberschwemmungen bilden. Man misst diesem Steigen und Sinken des Grundwassers einen bedeutenden Einfluss auf das Auftreten gewisser Krankheiten (Typhus etc.) bei, wofür in vielen Städten, die starkes Grundwasser haben, Belege geboten sind (Pettenkofer, Der Boden u. sein Zusammenhang m. d. Gesundh. d. Menschen. Berlin **1882**; Fodor, Unters. über Luft, Boden u. Wasser. Braunschweig **1881**; Soyka, Der Boden. **1887**).

Die Quellen zeigen sich naturgemäss vorwiegend auf und nahe bei Gebirgen. Gelangt das W. in poröse Schichten, die sowohl nach unten als nach oben hin durch undurchlässige Schichten muldenförmig begrenzt sind, so bricht es zuweilen an den tiefer gelegenen Stellen gemäss der Krümmung der Mulde unter mehr oder weniger starkem Drucke hervor, wenn hier ein Bohrloch angelegt wird (Artesische Brunnen). Quellen können auch durch den Druck oberirdischer Gewässer, Seen und Flüsse, auf das Grundwasser entstehen. Manche kleinere Flüsse und Bäche verlaufen in dem Boden, fliessen ganze Strecken unterirdisch und treten als Quellen wieder zu Tage. Die Tiefe, in welcher Grundwasser auftritt, richtet sich nach der Lage der Orte; in Ebenen und Thälern findet es

sich bisweilen wenige Meter, auf Anhöhen und Bergen oft Hunderte von Metern unter der Oberfläche. Die T. des Quellwassers, das aus geringer Tiefe stammt, ist der mittleren Luft-T. des Ortes nahezu gleich. Die Quellen, die aus grösserer Tiefe kommen, haben oft eine viel höhere T.; ist sie höher als 24°, so nennt man die Quelle eine warme (Therme).

Beim Durchsickern des Erdbodens nimmt das W. lösl. Stoffe auf, Salze und besonders auch CO_2. Durch letztere erhält es die Fähigkeit, lösend auf manche Gesteine einzuwirken und zahlreiche saure Karbonate aufzunehmen, hauptsächlich die der überall verbreiteten Alkalien, Erdalkalien, des Mg, Fe, Mn.

Die chemische Beschaffenheit der Quellwasser hängt also von der des durchflossenen Erdreiches ab, abgesehen davon, dass viele Quellen in der Nähe bewohnter Orte oder von Fabrikanlagen etc., durch daher entstammende Stoffe beeinflusst werden. Ein interessantes Beispiel dafür liefern Untersuchungen Gorup-Besanez' über die dolomitischen Quellen der fränkischen Schweiz im Jahre 1872 (A. Spl. **8.** 230). Bei Auswahl der dort sehr zahlreichen Quellen war zunächst die Begrenzung des Weissen Jura leitend, dessen obere Lage der Dolomit bildet; doch wurden des Vergleichs wegen auch Quellen des im Braunen Jura liegenden Dorfes Breitenbach, und des an der Grenze des Weissen Jura und der Dolomite liegenden Gasseldorf, beide am rechten Ufer der Wiesent, analysirt. Die übrigen Quellen gehen von Streitberg bis Muggendorf im Gösweinsteinerthale im Püttlachthale aufwärts bis Pottenstein; endlich im Schotterthale, gegen die Riesenburg hin, zu Tage. Des Vergleichs wegen wurde auch das W. der Wiesent und Püttlach untersucht. SiO_2, $CaCO_3$ und $MgCO_3$ waren die einzigen Bestandtheile, die in nicht sehr grossen Wassermengen quantitativ bestimmbar waren. H_2SO_4 war im Rückstande nicht nachweisbar, Cl nur spurweise: Alkalien und Fe in sehr geringen Mengen. Alle Quellen enthielten wenig bituminöse Substanz. Beistehende Tabelle zeigt die Bestandtheile, auf 1 l berechnet, und das Verhältniss zwischen $CaCO_3$ und $MgCO_3$ in Procenten. Die Quellen, welche von Streitberg an, das ganze Gösweinsteinerthal hindurch und bei Behringersmühle aufwärts der Wiesent gegen Toos zu Tage treten, sind reine Dolomitquellen. Das Verhältniss zwischen $CaCO_3$ und $MgCO_3$ im Abdampfrückstande entspricht den Dolomiten. In zwei Dolomiten dieser Gegend war das procentische Verhältniss:

	I	II
$CaCO_3$	57,32	57,21
$MgCO_3$	42,68	42,79.

Die Quellen des Püttlachthales sind durchschnittlich kalkreicher; die Rückstände derer von Breitenbach und Gasseldorf (im Braunen Jura), sowie die des W. der Wiesent und Püttlach zeigen die Zusammensetzung der Dolomite nicht mehr.

(Tabelle siehe Seite 25.)

Die umfassendsten Untersuchungen über die Wasserverhältnisse sind während der Jahre 1867 bis 1874 in England von der Riv. Poll. Comm. angestellt worden. Die Reports derselben, besonders VI von 1874, enthalten zahlreiche Analysen aller Arten W. (s. F. Fischer, Chem. Technol. d. W. **1878.** 89; Jurisch, Verunreinigung d. Gewässer, **1892.** 32).

Mineralwässer.

Mineralwässer sind Quellen, deren W. arzneilich bedeutsame Stoffe enthält und zuweilen eine höhere T. besitzt; sie wurden schon seit den ältesten Zeiten als Heilquellen geschätzt und so benannt. Die Zusammensetzung ihres W. ist sehr verschieden, wodurch ihr verschiedener Werth in therapeutischer Hinsicht bedingt wird. Nach den wirksamen oder überhaupt hervortretenden Bestandtheilen unterscheidet man:

I. Alkalische Mineralwässer mit viel Na_2CO_3 und CO_2, wenig Erdalkalien, Na_2SO_4 und NaCl.

1. Einfache Säuerlinge. Wenig feste Bestandtheile, nicht unter 400 cc CO_2 in 1 l enthaltend: Heppingen, Apollinaris, Landskron, Säuerlinge des Laacher Sees, Wernasser und Sinnberger Quelle, Liebwerda, Marienquelle in Marienbad, Dorotheenau bei Karlsbad.

2. Alkalische Säuerlinge. Viel Na_2CO_3 und CO_2, wenig andere Salze: Vichy, Neuenahr, Mont Dore, Nères, Chaudes-Aigues, Bilin, Fachingen, Geilnau, Giesshübl, Preblau, Borszek, Elöpatek, Rodna.

In 1 Liter = 1000 ccm.

	Breitenbach	Gasseldorf	Streitberg	Muggendorf	Sachsenmühle	Faulbrunnen Sachsenmühle	Stempfermühle (verschiedene Quellen) I.	Stempfermühle II.	Behringersmühle I.	Behringersmühle II.	Behringersmühle III.	Wölmerbrunnen	Oschenbrunnen	Tüchersfeld	Pottenstein	Weiherthal	Wiesent	Püttlach
SiO_2	0,0052	0,0066	0,0064	0,0059	0,0058	0,0120	0,0060	0,0050	0,0054	0,0062	0,0068	0,0120	0,0062	0,0086	0,0060	0,0050	0,0500	0,0054
$CaCO_3$	0,1944	0,2264	0,1678	0,1223	0,1360	0,1792	0,1300	0,1290	0,1682	0,1588	0,1668	0,1640	0,2004	0,2022	0,1536	0,1450	0,1864	0,1774
$MgCO_3$	0,2226	0,0288	0,1234	0,0907	0,1044	0,1014	0,0912	0,0884	0,1218	0,1074	0,1096	0,1308	0,0786	0,1006	0,0928	0,0926	0,0792	0,0852
Summe	0,2222	0,2618	0,2976	0,2189	0,2462	0,2926	0,2272	0,2224	0,2954	0,2724	0,2832	0,3068	0,2852	0,3114	0,2524	0,2434	0,2706	0,2680
Rückstand	0,2334	0,2560	0,3004	0,2640	0,2576	0,2816	0,2342	0,2392	0,2864	0,2820	0,2864	0,3186	0,2928	0,2850	0,2598	0,2404	0,2372	0,2351

In 100 Theilen des Rückstandes.

	Breitenbach	Gasseldorf	Streitberg	Muggendorf	Sachsenmühle	Faulbrunnen Sachsenmühle	Stempfermühle I.	Stempfermühle II.	Behringersmühle I.	Behringersmühle II.	Behringersmühle III.	Wölmerbrunnen	Oschenbrunnen	Tüchersfeld	Pottenstein	Weiherthal	Wiesent	Püttlach
$CaCO_3$	89,58	88,71	57,62	57,41	56,57	63,86	58,77	59,34	58,00	59,65	60,34	55,56	71,82	66,78	62,34	61,02	70,18	67,56
$MgCO_3$	10,42	11,29	42,38	42,59	43,43	36,14	41,23	40,66	42,00	40,35	39,66	44,44	28,18	33,22	37,66	38,98	29,82	32,44

3. Alkalisch-muriatische Säuerlinge. Na_2CO_3 und NaCl: Ems, Luhatzschowitz (Jod und Brom), Selters, Gleichenberg, Weilbach (Lithion), Roisdorf bei Bonn, Sazcawnica, Krankenheil.

II. Glaubersalzwässer mit viel Na_2SO_4 nebst Na_2CO_3: Karlsbad, Bertrich, Marienbad, Tarasp, Ofen, Salzbrunn, Rohitsch, Salzquelle in Franzensbad.

III. Eisen- oder Stahlwässer mit nicht weniger als 0,06 gr Fe-Salzen in 1 l.

1. Reine Eisensäuerlinge; wenig Salze, viel CO_2: Schwalbach, Spaa, Altwasser, Brückenau, Reinerz, Liebenstein, Königswerth, Ambrosius- und Karolinenquelle in Marienbad, Hofgeismar, Schandau, Freienwalde, Niederlangenau, Steber, Imnau, Pyrawerth.

2. Alkalische und alkalisch-salinische Eisensäuerlinge; enthalten ausser $FeCO_3$ noch Na_2CO_3, Na_2SO_4 und CO_2 in grösseren Mengen: Franzensbad, Elster, Cudowa, Flinsberg, Bartfeld.

3. Erdig-salinische Eisensäuerlinge; mit $FeCO_3$, $CaCO_3$ und $CaSO_4$: Pyrmont, Driburg, Rippoldsau, Petersthal, Griesbach, Freiersbach, Antogast, Bocklet, St. Moritz, Schuls, Charlottenbrunn, Wildungen, Krynica, Contrexéville.

4. Eisenwässer mit $FeSO_4$: Alexisbad, Muskau, Mitterbad und Ratzer in Tyrol, Parad in Ungarn, Ronneby in Schweden.

IV. Salzquellen, Kochsalzwässer mit viel NaCl und anderen Chloriden, wenig Sulfaten und Karbonaten.

1. Einfache Salzquellen. Wenig NaCl: Kissingen, Homburg, Kronthal, Mergentheim, Neuhaus, Cannstatt, Aachen, Burtscheid, Mehadin, Wiesbaden, Baden-Baden, Bourbonne les Bains, Mondorf, Soden, Tusnad in Siebenbürgen.

2. Soolen; viel NaCl: Nauheim, Oeynhausen, Soden, Ischl, Reichenhall, Arnstadt, Salzungen, Wittekind, Jaxtfeld, Kösen, Sulza, Juliushall, Frankenhausen, Beringerbrunn, Hubertusbrunn, Hall in Württemberg, Hall bei Innsbruck, Salzhausen.

3. Jod- und bromhaltige Soolen; viel J und Br: Kreuznach, Elmen, Dürkheim, Adelheidsquelle, Hall in Oesterreich, Salzbrunn, Wildegg, Königsdorf-Jastrzemb, Goczalkowitz, Ironicz, Zaczon, Bassen, Lippik.

V. Bitterwässer; $MgSO_4$ und Na_2SO_4: Püllna, Saidschütz, Sedlitz, Gran, Irauda, Ofen, Galthofen (Mähren), Birmanstorf und Mülligen (Schweiz), Friedrichshall, Alap.

VI. Schwefelwässer; enthalten Sulfurete und riechen nach H_2S: Stachelberg, Eaux chaudes, Bagnères de Luchon, Amélie les Bains, Aix, Eaux bonnes, Cantets, Verenzet, St. Sauveur.

VII. Erdige oder kalkige Wässer enthalten hauptsächlich $CaSO_4$, $CaCO_3$ und $CaCl_2$.

1. Einfache: Leuk, Bormio, Lippspringe, Bath, Weissenburg in Bern, Saxon in Wallis, Ussat in den Pyrenäen.

2. Erdige mit viel H_2S: Baden bei Wien, Baden im Aargau, Schnizbach, Trentschin, Teplitz, Pystjan, Grosswardein, Nenndorf, Eilsen, Meinberg, Langenbrücken, Boll, Reutlingen, Wipfeld, Hedingen, Sebastianweiler, Lubien in Galizien.

VIII. Indifferente Quellen enthalten wenige oder belanglose Substanzen gelöst, zeichnen sich aber durch hohe T. aus (Thermen), im Allgemeinen mehr als 24°. Plombières 19 bis 65°, Topuszko 49 bis 55°, Bains 30 bis 50°, Teplitz 39 bis 49,4°, Wildbad-Gastein 35 bis 45°, Warmbrunn 35 bis 40,5°, Römerbad bei Jüffer 37,5°, Wildbad in Württemberg 38,4 bis 45°, Pfäffers und Ragaz 34 bis 35°, Neuhaus 35°, Schlangenbad 27 bis 30,5°, Landeck 17,5 bis 29°, Johannisbad 29°, Tobelbad 25 bis 29°, Liebenzell 22,5 bis 25° (Hallmann, Temperaturverh. d. Quellen, Berlin **1854**; Bischof, Lehrb. d. chem. und physikal. Geologie, **1863** bis **1871**).

Auch viele der unter I bis VII genannten Quellen sind gleichzeitig Thermen: Vichy 32,3°, Emser Kränchen 35 bis 37,5°, Karlsbader Sprudel 74°, ebendaselbst Mühlbrunnen 52,5°, Wiesbaden, Kochbrunnen 69°, Nauheim, Grosser Sprudel, 33°, Leuk, Lorenzquelle 51°, Baden bei Wien 34°. Vereinzelte Mineralwässer enthalten grössere Mengen von selteneren, medizinisch aber ziemlich differenten Stoffen; Li findet sich im W. von Los Banctos in Chile (0,332 LiCl in 1 l, Ch. Z. **1888**. 54), von Eau de Bex (Oesterr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **1878**. 26), von Salvator in Eperies, Salzbrunn in Schlesien, Weilbach etc.; J und Br im W. von Luhatzschowitz und anderen; As ist in bedeutender Menge (0,124 gr As_2O_5 in 1 l) im W. der Roncegno-Quelle enthalten (Gläser und Kalmann, Berl. Ber. **1888**. 1638, 2879). Sonst kommen noch Borsäure (s. d.) und H_2SO_4 (s. d.) in wenigen Quellen vor.

Kieselsäure und Silikate, die in keinem W. ausser dem Meteorwasser ganz

fehlen, finden sich in grösserer Menge im Geysir und den anderen heissen Quellen auf Island (Bunsen, A. **62**. 1, 48; **70**. 290), Neuseeland.

Zu den Quellen gehören noch die gelegentlichen W.- und Schlammeruptionen in Nord- und Südamerika, der Sundainseln etc.

(Fresenius, Chem. Unters. d. wichtigsten Mineralw. d. Herzogth. Nassau; A. Goldberg, Natürl. u. künstl. Mineralw. [Weimar **1892**]; C. v. Than, Berechnung d. Anal. u. Konstitution der Mineralw., Tzscherm. mineral. Mitth. 28; Z. f. ang. Ch. **1892**. 551; L. Szajnocha, Die Mineralquellen Galiziens, Ak. d. Wissensch. Krakau. 12. III. Jahrg. Min. 1892. **1**. 529; E. Ludwig, Tzscherm. min. u. pet. Mitth. **11**. 301; A. Winkler, Bäder Frankreichs, Balneol. Centralbl. 1892. **2**. 192).

Drainwasser.

Das Grundwasser steigt zuweilen, wie erwähnt, wenn es nicht tief einzudringen vermag und keinen Abfluss findet, bis zur oder über die Oberfläche des Bodens. Ein solcher Boden ist für Zwecke der Land- und Feldwirthschaft ungeeignet und muss zuvor entwässert werden. Dieses geschieht, indem man an einander gefügte Thonröhren eingräbt, welche den Abfluss des W. vermitteln. Dieses Verfahren heisst Drainage und das abgeleitete W. Drainwasser. Dasselbe unterscheidet sich vom Quellwasser insofern wesentlich, als es meist aus nur geringer Tiefe stammt und daher Bestandtheile enthält, die sich nur an der Oberfläche des Bodens finden, und zwar speziell in drainirtem Boden, der wohl stets bebautes Land ist und mit Düngemitteln behandelt wird.

Für die Landwirthschaft ist es von grösstem Interesse, festzustellen, welche Bestandtheile dem Boden resp. dem Dünger durch die oft gewaltigen Mengen von Drainwasser entzogen werden; deshalb ist es sehr häufig und eingehend untersucht worden, schon seit den ersten Anfängen der Drainirung (s. Krocker, A. **1853**. 742).

In neuerer Zeit wurden von A. Völcker Drainwasser aus Versuchsfeldern untersucht, welche von Lawes und Gilbert 25 Jahre lang unausgesetzt mit Weizen bestellt waren (Journ. Royal Agric. Soc. **1874**; Journ. d. Agric. Ch. 1873 bis 1874. **1**. 136). Jedes Feld erhielt alljährlich dieselbe genau bekannte Düngung; die Angaben für diese beziehen sich auf 1 engl. Acre und engl. Gewicht. Die Analysen wurden mehrere Jahre bei verschieden stark fliessenden Drains wiederholt; wir beschränken uns auf Wiedergabe der ersten Untersuchungsreihe.

(Tabelle siehe Seite 28.)

Gegenüber dem Drainwasser des ungedüngten Feldes zeigt sich bei den anderen der Einfluss der Düngung durch Vermehrung des Trockenrückstandes, worin besonders die Kalkverbindungen zugenommen haben. HNO_3 hat fast proportional der Vermehrung der angewandten NH_4-Salze zugenommen, während NH_3 nur spurweise auftritt, woraus hervorgeht, dass NH_3 im Boden gebunden und theilweise in HNO_3 übergeführt wird. Bemerkenswerth ist die Wirkung des Salpeters bei Versuchsfeld VII. Das W. desselben nähert sich dem des ungedüngten Feldes sowohl bezüglich des Trockenrückstandes, als des Gehaltes an HNO_3; es muss daher die Zeit von Ausführung der Düngung (Frühjahr) bis zum Winter genügt haben, den Einfluss dieses Salzes fast ganz aufzuheben. Feld XIII wurde Frühjahr 1865 zuletzt gedüngt, sein W. gleicht daher nahezu dem des ungedüngten Feldes. Dem Drainwasser steht das Abwasser der Rieselfelder nahe.

Flusswasser.

Flüsse und Ströme haben ihren Ursprung in dem Meteorwasser, welches sich auf Höhen und Bergen niederschlägt. Besonders waldige Bergkuppen zeigen starken Regen- und Thaufall und sammeln, wenn sie viel Moor und Humus tragen (z. B. der Brocken), grosse Wassermengen auf, die allmählich abfliessen und Bäche bilden, welche im Verein mit den Quellen zu Flüssen und Strömen anwachsen, die sich schliesslich ins Meer ergiessen. Das W. der aus der Eisregion stammenden Bäche und Flüsse ist nicht sehr vom Regenwasser verschieden; meist enthält es circa 5 cg Substanzen in 1 l, hauptsächlich Na_2CO_3, K_2CO_3 und organische Stoffe. Durch letztere erhält das W. oft eine bräunliche Färbung, besonders wenn es Torfmoor entstammt, z. B. das der Bäche des schottischen Hochlands (Jurisch, Verunr. d. Gew. 82). Liegen die Gletscher auf Kalk, so sind die Gletscherbäche kalkhaltig; ihr W. erscheint oft rein azurblau. Auf S. 29 und 30 folgen die Analysen von fünf Gletschergebirgswässern (1855), von deutschen Flüssen, der Themse und der Seine (Fischer, Chem. Technol. d. W. **1880**. 115 bis 117).

Erste Untersuchungsreihe am 6. December 1866. Gefüllte Drains.

Gehalt in Milligramm im Liter.

	Stallmist	Ungedüngt	Kalksuperphosphat mit Kali-Natron-Magnesiasulfat					400 Pfd. Ammoniaksalze = 82 Pfd. Stickstoff					Mineraldünger und Ammoniaksalze
			Ohne Stickstoff	200 Pfd. Ammoniaksalze = Stickstoff 41 Pfd.	400 Pfd. Ammoniaksalze = Stickstoff 82 Pfd.	600 Pfd. Ammoniaksalze = Stickstoff 123 Pfd.	550 Pfd. salpetersaures Natron	Ohne sonstigen Dünger	Mit Kalksuperphosphat	Mit Kalksuperphosphat und schwefelsaurem Kali	Mit Kalksuperphosphat und schwefelsaurem Natron	Mit Kalksuperphosphat und schwefelsaurer Magnes.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
Glühverlust	20,1	12,1	15,8	22,1	39,2	14,4	23,0	15,7	17,8	19,2	32,1	29,2	10,7
Eisenoxyd	2,1	4,2	5,6	3,0	21,4	2,8	4,3	5,0	4,3	5,0	6,4	5,7	3,5
Kalk	157,7	122,5	148,5	191,7	251,2	266,7	133,8	186,8	204,4	257,5	288,2	374,8	132,1
Magnesia	4,5	4,8	5,6	10,7	12,0	11,7	6,1	9,6	7,7	7,1	10,5	15,1	6,1
Chlor	19,5	16,5	13,5	24,1	36,2	51,2	10,6	43,8	40,8	40,8	49,8	51,2	7,6
Schwefelsäure	117,5	55,7	90,0	106,7	140,0	121,4	58,9	54,8	68,5	143,9	134,1	139,1	24,4
Salpetersäure	75,3	25,0	33,8	51,2	83,6	98,8	27,2	168,6 (Salpetersäure und Alkalien u. Kohlensäure zusammen)	87,1	100,7	107,7	115,1	34,7
Alkalien u. Kohlensäure	78,7	47,8	57,4	90,4	81,8	112,5	80,6		71,5	122,7	103,4	131,4	95,4
Kieselsäure	62,7	11,4	13,8	29,2	28,4	15,7	17,8	41,4	5,0	7,0	8,7	8,5	16,4
Trockenrückst. b. 100°	538,1	301,0	383,0	529,1	693,8	695,3	362,3	525,7	507,1	703,9	740,9	870,1	331,1
Ammoniak	0,328	0,256	0,256	0,285	0,085	0,570	0,656	—	0,570	0,400	0,400	0,285	0,143
Stickstoff im Ganzen	19,77	6,69	8,97	13,50	21,59	26,08	7,59	—	23,06	26,42	28,23	30,07	9,11

Analysen von Flusswasser.

Gehalt des Wassers in Milligramm im Liter:

	1.	2.	3.
	Gebr. Schlagintweit		Pagenstecher
Kohlensaurer Kalk	8,4	4,5	40,526
Kohlensaure Magnesia . . .	3,5	0,05	1,900
Kieselsäure	7,2	8,68	3,482
Eisenoxyd	1,0	—	—
Manganoxyd	3,2	—	—
Thonerde	Spur	—	0,950
Schwefelsaurer Kalk	—	13,01	30,711
Schwefelsaure Magnesia . .	—	—	14,881
Schwefelsaures Natron . . .	0,9	—	7,345
Chlornatrium	—	0,43	—
Schwebende Theile	1,9	8,53	—
	26,1	35,20	99,795

	4.	5.
	Johnson	
Kali	9,6	5,8
Natron	5,6	4,3
Kalk	15,4	9,2
Magnesia	2,6	2,9
Eisenoxyd	0,9	2,7
Schwefelsäure	2,0	—
Kieselsäure	7,2	9,5
Chlornatrium	2,5	5,9
Organische Stoffe und Kohlensäure . . .	33,5	45,0
Unlösliche Substanzen, Sand	1,8	5,2
	81,1	90,5
Im Ganzen unorganische Bestandtheile . .	47,8	45,5

1. W. der Möll bei Heiligenblut, aus den Pastern Gletschern entspringend;
2. W. der Oetz bei Vent, aus den Hintereis-, Hochjoch- und Vernagtgletschern, beide auf einem Terrain krystallinischer Schiefer;
3. W. der Lütschine bei Grindelwald, aus dem auf Kalk aufliegenden unteren Grindelwaldgletscher; im Winter bei nicht mehr abschmelzendem Gletscher geschöpft;
4. W. des Flusses Regen bei Zwiesel; 5. W. der Iltz, oberhalb Hals bei Passau.

Das W. von 4 und 5 strömt bis dahin, wo es zur Analyse geschöpft wurde, durch Gneiss- und Granitboden, mit äusserst einfacher Vegetation.

100 000 Theile Wasser enthielten:

im	Abdampf-rückstände	Chlor	Salpetersäure	Ammoniak	Schwefelsäure	Kalk	Magnesia	Die darin vorhandenen organischen Substanzen reduzirten Theile $KMnO_4$	Untersucht von
Rhein bei Köln	25,00	0,25	Spur	—	1,96	7,49	2,05	1,02	Vohl. 21. X. 1870.
Elbe bei Magdeburg . . .	26,00	3,83	0,14	—	4,80	5,60	1,60	0,61	Reichardt. XI. 1870.
Oder bei Breslau	13,50	0,70	0,12	0,006	1,40	2,90	0,80	1,54	Poleck.
Donau bei Deggendorf . .	24,70	2,15	0,23	—	—	8,49	—	0,80	Emmerich und Brunner.
Spree oberhalb Köpenick . .	19,14	2,13	—	0,011	Spur	5,36		2,77	Tiemann. I. 1883.

100 000 Theile Wasser enthielten:

	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Stickstoff als Nitrate und Nitrite	Gesammtstickstoff	Chlor	Gesammtgehalt	Suspendirt		Untersucht
Themse bei Hampton . .	2,6	0,24	0	1,96	2,20	14,8	279	Spur	Spur	4. V. 1868.
Themse bei London Bridge .	3,04	0,34	1,20	1,67	3,00	18,3	344	54	3,6	2. IV. 1869.

	Saurer kohlensaurer Kalk	Saure kohlensaure Magnesia	Schwefelsaurer Kalk	Schwefelsaures Natron und Magnesia	Chlornatrium und Chlormagnesium	Salpetersaure Alkalien	Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde	Gesammtrückstand
Seine bei Pont d'Ivry	132	60	20	10	10	Spur	8	240
„ „ „ Notre Dame	174	62	39	17	25	Spur	14	331
„ „ Pompe du Gros-Caillon . . .	229	75	40	27	32	Spur	23	426
„ „ Pompe de Chaillot	230	76	40	30	32	Spur	24	432

Das Flusswasser ist meist ärmer an Karbonaten, die nur durch CO_2 in Lsg. gehalten wurden, wie $CaCO_3$, $MgCO_3$ etc. als Quellwasser, da es während des Fliessens CO_2 und damit die Karbonate verliert.

Im Allgemeinen beträgt der Gesammtgehalt der verschiedenen Flüsse an festen Bestandtheilen circa 10 bis 20 cg in 1 l. Nur solche, die Abgänge bevölkerter und fabrikreicher Städte aufnehmen, überdies durch die Fluth des Meeres gestaut werden, haben höheren Gehalt. Mit dem Wechsel des Wasserstandes, durch Regen, Schneeschmelzen etc., ändert sich der Gehalt an gelösten Stoffen. Ca, H_2SO_4 sind meist in grösserer Menge, Fe, Mg, Alkalien, Kieselsäure, Chloride mehr oder weniger stets vorhanden. Organische Substanz fast immer und oft in grosser Menge. Nitrate und Phosphate sind selten, J, Br etc. nur ausnahmsweise vorhanden. Die grösseren Ströme sind in der Nähe ihrer Mündungen ärmer an festen Bestandtheilen, reicher aufwärts gegen ihren Ursprung, wie bereits angedeutet. Durch Eintritt bedeutender Nebenflüsse, oder unterhalb sehr grosser Städte werden diese Verhältnisse immer beeinflusst, so dass die Menge der festen Stoffe an der Mündung überwiegen kann, was wohl bei allen grösseren Flüssen zutrifft, da an deren unteren Läufen stets grosse industriereiche Städte und ausgedehnte Fabrikanlagen vorhanden sind. Namentlich die Elbe ist in dieser Hinsicht sehr genau untersucht worden (Jurisch, Verunr. d. Gewässer 85).

Die T. der Bäche und Flüsse ist grossen Schwankungen unterworfen, die von der Jahres- und Tageszeit, grossen Regenfällen, dem Wasserstande etc. abhängen; von der T. abhängig ist die Menge der Bestandtheile, besonders der organischen. Sie nehmen bei warmem Wetter und an Stellen, wo der Lauf des Flusses durch Wehre etc. verlangsamt wird, zuweilen erheblich zu, indem durch Fäulniss des Schlammes zahlreiche lösl. Produkte entstehen. Von Gasen sind stets O, N, CO_2 im Flusswasser enthalten; unter Umständen kommen noch H_2S und andere Gase, aus Abflüssen von Rieselfeldern, Fabriken und Kloaken herrührend, hinzu, durch welche sehr viele Flüsse, die an und für sich ein gutes, reines Wasser führen, verunreinigt werden (König, Verunr. d. Gewässer; Fischer, Das W.; Kubel-Tiemann-Gärtner, Wasseruntersuchung; Jurisch, Verunr. d. Gewässer).

Unter Umständen vermindern sich starke Verunreinigungen der Flüsse ganz erheblich, ehe diese das Meer erreichen. Unlösl. Substanzen setzen sich allmählich zu Boden; saure Karbonate, wie $CaHCO_3$, $FeHCO_3$ verlieren CO_2 und

scheiden sich als Neutralsalze oder Hydrate ab. Metallsalze werden als Karbonate, Hydrate und Sulfide gefällt. Cl geht in HCl, SO_2 in H_2SO_4 über. Organische Stoffe werden theils oxydirt, theils reduzirt, nicht allein durch Einfluss von Luft und Licht, sondern hauptsächlich durch Spaltpilze, Bakterien, Algen und Wasserpflanzen aller Art. Auch anorganische Stoffe werden durch zahlreiche Mikroben oxydirt oder reduzirt, so wird NH_3 zu HNO_2 und diese zu HNO_3 oxydirt, andererseits HNO_3 zu HNO_2, zu NH_3 und selbst zu N reduzirt etc. Diese Selbstreinigung wird jedoch nur bei solchen Flüssen bemerkbar, deren Verunreinigung ein gewisses Verhältniss zu der Grösse des Flusses, T. des W., Beschaffenheit der Ufer und Schnelligkeit des Laufes etc. nicht überschreitet. So stellte z. B. die Rivers Pollution Commission fest, dass die englischen Flüsse nicht lang genug wären, um genügende Oxydation der ihnen zugeführten N-haltigen organischen Verunreinigungen herbeizuführen (Berichte der englischen Flusskommission **1869** bis **1874**; H. Fleck, Flussverunreinigungen; Salkowski, Verhandl. d. D. Gesellsch. f. öffentl. Gesundheitspflege **1886**; J. König, Verunr. d. Gewässer **1887**; Kubel-Tiemann-Gärtner, Untersuchung d. W. **1889**; Pfeiffer und Eisenlohr, Arch. f. Hygiene **14**. 190 u. s. w.).

Grubenwässer.

Grubenwässer sind in Gegenden, in denen Bergbau betrieben wird, besonders nachtheilig für die Flüsse. Dieselben sind als Quellen anzusehen, deren W. mit den lösl. Theilen oder Zersetzungsprodukten der Gesteine mehr oder weniger ges. ist. Je nach der Beschaffenheit dieser stellen sie ein völlig gutes Quellwasser oder etwa eine Salzsoole dar oder enthalten Sulfate von Zn, Fe, Al etc. und freie H_2SO_4 etc. (s. Abwässer).

Seewasser.

Ausgedehntere Wasserflächen, die nicht unmittelbar mit dem Weltmeere in Verbindung stehen, heissen Seen. Sie erhalten ihren Zufluss aus dem W. der Oberfläche (Tagewasser), oder durch Quellen, oder sind als Erweiterungen eines oder mehrerer Flüsse anzusehen. Nach ihrem W. unterscheidet man Süsswasser- und Salzseen. Zu ersteren gehören alle, die kontinuirlichen Abfluss haben, zu letzteren hauptsächlich diejenigen ohne Abfluss. Die Zusammensetzung des Seewassers ist daher sehr verschieden. Manche Gebirgsseen, z. B. der Géramersee in den Vogesen (Stohmann-Kerl, Techn. Chem. 7. 300), enthalten nur sehr geringe Mengen fester Bestandtheile. Häufig entspricht die Zusammensetzung des Seewassers derjenigen des Flusswassers derselben Gegend.

100 000 Theile Wasser enthielten Theile:

im	Abdampf-rückstände	Chlor	Salpetersäure	Ammoniak	Schwefelsäure	Kalk	Magnesia	Die darin vorhandenen organischen Substanzen reduzirten Theile $KMnO_4$	Untersucht von
Züricher See . . .	14,06	—	—	—	0,92	5,66	1,00	nicht bestimmt	Analysen älteren Datums
Genfer See	12,80	0,52	—	—	3,81	4,23	1,15	ebenso	
Tegeler See bei Berlin	18,83	1,26	0,21	0,07	1,02	6,35	0,81	1,29	Finkener 26. II. 1869.

Die Salzseen sind ringsum abgeschlossene Becken, in welche Salzquellen einmünden, oder deren Grund Steinsalz enthält. Zuweilen sind sie Abschnürungen von Meeren, die in den tieferen Bodensenkungen bei Hebung der Erdkruste als Meerestheile zurückblieben, wie das Kaspische Meer, der Aralsee, das Todte Meer.

Die Zusammensetzung des Salzwassers ist die denkbar verschiedenste. Das W. des Kaspischen Meeres und des Aralsees zeichnet sich von allen anderen durch

verhältnissmässig grossen Gehalt an $MgSO_4$ und $CaSO_4$ und nur geringe Mengen von $MgCl_2$ aus; an und für sich ist der Salzgehalt beider Seen nicht bedeutend. Die mit dem Kaspischen Meere verbundenen kleinen Seen, Trinetzkysee und Rother See, die bei schwachem Zuflusse durch stetige Verdunstung Salz abscheiden, unterscheiden sich ausser durch die Konzentration durch das Mischungsverhältniss der Salze. In dem einen ist $CaSO_4$ völlig, im anderen fast ganz verschwunden, ist offenbar in dem immer konzentrirter werdenden W. nicht mehr lösl. Dagegen hat in beiden Fällen $MgCl_2$. weil llösl., erheblich zugenommen (Stohmann-Kerl, Techn. Chem. III. Aufl. 7. 294).

Berghund (B. **18**. 2888) fand als mittleren Gehalt des Meerwassers auf 100 g vorhandenes Cl 330 bis 334 mg Br (Regnault nur 94,6 mg), und in der Ostsee 316 mg. Der Cl-Gehalt betrug pro Liter 18,97 bis 21,17 g, im Kattegat 12,74 g und in der Ostsee 5,38 g (Pfeiffer, Kaliindustrie 343).

Das überhaupt vorkommende konzentrirteste Seewasser ist das des Todten Meeres; es ist eine ges. Lsg. von NaCl, mit $MgCl_2$ und $CaCl_2$; letztere beiden sind, den Löslichkeitsverhältnissen entsprechend in grösseren Mengen vorhanden als das Kochsalz. Der Salzgehalt des W. beträgt circa 28,0 %. SG 1,240 (1778 Lavoisier, Macquer und Sage); 1,245 (1809 Klaproth); 1,212 (1827 Gmelin); 1,099 (1850 Boutron und Henry); 1,116 (1854 Moldenhauer); 1,194 (1855 Boussingault); 1,0216 (1864 Terreil). Das Fehlen jeden Abflusses, der starke Zufluss und die wechselnd starke Verdunstung machen die Differenzen erklärlich. Das W. enthält kein Li, Sr, Mn, weder Jodide noch Nitrate. (Analyse s. Seite 34.)

Das Wasser des grossen Salzsees in Utah enthält beim SG 1,102 bei 17°:

Cl	7,36 %
SO_4	0,88 „
Na	3,83 „
K	0,99 „
Ca	0,06 „
Mg	0,30 „
nicht bestimmt	0,25 „
	13,67 %

(Basset, Lieb. Jahresb. **1873**. 1232).

In den Natronseen der Araxasebene, in der Nähe des Ararat und in Aegypten finden sich reichliche Mengen Na_2CO_3 neben Na_2SO_4 und NaCl. Der Urumiahsee am Ararat enthält nach Hitchcock 20.55 % feste Bestandtheile:

NaCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaSO_4$
92,70 %	2,53 %	3,89 %	0,88 %

(E. Pfeiffer, Kaliindustrie **1887**. 51).

Der Salzsee von Katwee, 3265′ über dem Meere, im Norden des Albert-Edward-Nyanza, enthält nach Pappe und Richmond (Chemist and Druggist **37**. 18; Ch. Soc. Ind. **1890**. 734):

NaCl	Na_2SO_4	Na_2CO_3	K_2CO_3
18,67 %,	5,63 %,	2,72 %,	3,87 %.

Einzelne vulkanische Seen enthalten freie H_2SO_4 (s. d.) und HCl (s. d.); in einigen Seen wurde freie Borsäure (s. d.) gefunden.

Meerwasser

ist durch hohen Gehalt an NaCl, $MgSO_4$, $MgCl_2$ und $CaSO_4$ ausgezeichnet, wodurch es einen deutlich salzig-bitteren Geschmack erhält; im Gegensatz hierzu nennt man das W. der Quellen und Flüsse süsses. K-Verbindungen finden sich nur in geringen Mengen, ebenso $CaCO_3$ und $MgCO_3$, P_2O_5, Fl, Ba, Sr, Mn, As, Cu, Pb, Ag, Li, S und schliesslich alle Stoffe, aus denen die Erdkruste besteht. J ist weniger vorhanden als Br. 1 l enthält nur ca. 1 cg NaJ. Der Gesammtrückstand beträgt im Meerwasser 3 bis 4 %. Solches aus Meeren mit starkem Zuflusse gibt viel weniger; das der Ostsee nur 0,7 bis 2 %; und in den grössten Tiefen 3 %. Qualitativ sind aber die Bestandtheile der Meerwässer aus verschiedenen Gegenden dieselben. Der Salzgehalt nimmt nach den Küsten zu stets ab, wächst aber mit zunehmender Tiefe; er wechselt innerhalb ziemlich weiter Grenzen. In der Nähe von Flussmündungen wirkt die grössere oder geringere Menge Flusswasser — je nach dem Stande der Flüsse, bedeutend ein. Windströmungen vertheilen das

Flusswasser nach verschiedenen Richtungen; besonders bei Binnenmeeren tritt die Wirkung der Winde hervor: bei Westwind ergiessen sich grosse Mengen salzreichen Nordseewassers in die salzarme Ostsee, bei Ostwind ist es umgekehrt. Nach Forchhammer (Bischof, Lehrb. 1. 462) beträgt der mittlere Gehalt des W. im Weltmeere:

feste Substanzen	Cl	SO_3	CaO	MgO
3,4304	1,8945	0,2253	0,0561	0,2096

Das SG. des Meerwassers ist nach Gay Lussac im Mittel 1,0287. Man muss unterscheiden zwischen Meeren, deren Becken tief in das Festland einschneidet, die mit dem grossen Ozean nur durch verhältnissmässig schmale Wasserstreifen zusammenhängen, und den Weltmeeren, welche die Erdtheile von einander trennen. Die Konzentration des W. der ersteren ist gewöhnlich geringer als die des W. der Weltmeere, weil zahlreiche Flüsse hineinmünden und aus den Ozeanen nur allmählich konz. W. zufliesst. Das W. des Mittelmeeres ist konzentrirter als das des Atlantischen Ozeans, weil nur wenige Flüsse hineinmünden, aber die Verdunstung in Folge der heissen afrikanischen Winde stark ist. Das Rothe Meer hat wegen unbedeutender Zuflüsse noch höheren Salzgehalt als das Mittelmeer. Beistehende Tabelle gibt die Analyse des W.:

Milligramm im Liter.	1.	2.	3.	4.
Organischer Kohlenstoff	1,95	1,94	6,47	2,78
Organischer Stickstoff	0,88	2,07	1,34	1,65
Ammoniak	0	0,02	0,22	0,06
Stickstoff als Nitrate und Nitrite	0,26	0,05	0,30	0,33
Gesammtstickstoff	1,14	2,14	1,82	2,04
Chlor	21 875,0	19 962,0	20 281,0	19 756,0
Gesammtrückstand	42 885,0	39 460,0	40 740,0	38 987,0
Veränderliche Härte	52,0	71,3	70,8	48,9
Gesammthärte	775,0	1016,8	889,0	797,0

1. des Mittelmeeres zwischen Korsika und Frankreich (1870);
2. von Worthing, 1 engl. Meile von der Küste (1869);
3. desselben 59° 34′ N. Br., 7° 18′ W. L. und
4. Durchschnittswerthe aus 23 Analysen.

(Milligramm im Liter; Rep. Riv. Poll. Comm. 6. 131.)

Weitere Analysen von Meerwasser sind in umstehender Tabelle auf S. 34 gegeben (Pfeiffer, Kaliindustrie 1887. 51).

Die Verwendbarkeit des Wassers zu häuslichen und gewerblichen Zwecken

ist gänzlich von seiner Beschaffenheit abhängig. Ein W. gilt als (technisch) rein, wenn es für den beabsichtigten Zweck völlig genügt und in keiner Weise schädlich wirkt.

Da nun die Ansprüche bezüglich der Beschaffenheit je nach dem Zwecke sehr verschieden sind, so kann die Reinheit nur eine ganz relative sein; chemisch reines W. kommt in der Natur nirgend vor. Unter W. für häusliche Zwecke ist im Allgemeinen Trinkwasser zu verstehen, welches auch zum Kochen, Waschen etc. gebraucht wird. Als solches kommt nur W. aus Quellen und Brunnen in Frage, deren Gehalt an gelösten Bestandtheilen weder Geruch noch Geschmack nachtheilig beeinflusst. Die Menge und Art der Bestandtheile ist sehr verschieden und schwankend, wird jedoch, soweit anorganische Salze in Betracht kommen, nur selten der Verwendung als Trinkwasser hinderlich sein.

	1. Atlantisches Meer 20° 54′ N. Br. 40° 44′ W. L.	2. Nordsee 57° 9′ N. Br. 3° 8′ Oe. L. v. Greenw.	3. Stilles Meer 25° 11′ S. Br. 93° 24′ W. L.	4. Mittlerer Gehalt des Meerwassers nach	5. Ostsee	6. Todtes Meer
Analytiker . . .	v. Bibra	v. Bibra	v. Bibra	Regnault	Pfaff	Boussingault
Salzgehalt in 100 Thln. des Wassers	3,47	3,44	3,47	3,53	1,77	22,77
Chlornatrium . .	76,70 %	74,82 %	75,23 %	76,49 %	84,70 „	28,53 %
Chlorkalium . . .	4,00 „	3,80 „	3,34 „	1,98 „	—	7,08 „
Chlormagnesium .	8,47 „	10,54 „	9,83 „	10,20 „	9,73 „	47,12 „
Brommagnesium .	1,03 „	0,97 „	1,03 „	0,06 „	—	1,45 „
Chlorcalcium . .	—	—	—	—	—	15,63 „
Magnesiumsulfat .	5,20 „	5,15 „	5,90 „	6,51 „	4,96 „	0,19 „
Calciumsulfat . .	4,60 „	4,72 „	4,67 „	3,97 „	0,13 „	—
Zweifach kohlensaurer Kalk . .	—	—	—	0,08 „	0,40 „	—
Kohlensaure Magnesia	—	—	—	—	0,08 „	—
	100,00 %	100,00 %	100,00 %	99,29 %	100,00 %	100,00 %

Ausgeschlossen sind giftige Metalle und Zersetzungsprodukte organischer Abfälle. Seit etwa 20 Jahren wird von Aerzten und Hygienikern lebhaft darüber gestritten, ob Cholera, Typhus, Ruhr, Diarrhoe und andere epidemische Krankheiten durch Genuss unreinen W. übertragbar seien. Die Mehrzahl deutscher und englischer Aerzte bejaht diese Frage. Seit der Auffindung verschiedener Bazillen, die als Erreger gewisser Krankheiten (Cholera, Typhus) angesehen werden, ist die Frage vielfach, ohne Ergebniss, erörtert, welcher Gehalt an Bakterien in einem Trinkwasser zulässig sein soll.

An Trinkwasser sind folgende Ansprüche zu stellen:

1. Es soll durchaus frei von schädlichen Stoffen sein. Als solche gelten direkte Gifte und Krankheitskeime. So leicht es ist, erstere nachzuweisen, so schwierig und theilweise gar nicht gelingt dieses bei letzteren, da die Bakterien sich nur wenig unterscheiden, theilweise völlig harmlos sind und in geringer Anzahl auch leicht übersehen werden können. Daher muss man sich auf die Forderung beschränken, dass jede Verunreinigung mit menschlichen und thierischen Stoffwechselprodukten ausgeschlossen sei, da diese Stoffe die Träger von Krankheitserregern sein können.

2. Es soll farblos, klar, geruchlos sein; im Winter nicht kalt, im Sommer nicht warm, durchschnittlich 10 bis 12° zeigen.

Man vergl. die Darstellung dieses Gegenstandes von Lissauer, in Jurisch, Die Verunr. d. Gew. 30.

Bezüglich sonstiger Verwendung im Haushalte ist die nachtheilige Wirkung von CaO und MgO beim Kochen und bei der Wäsche zu be-

rücksichtigen. Auch das Verhalten mancher W., besonders CO_2-haltiger, gegen bleierne Leitungsröhren ist beachtenswerth (s. S. 63).

Die Brunnenwässer der Städte und Dörfer sind sämmtlich durch thierische Stoffwechselprodukte mehr oder weniger verunreinigt, die beim Eindringen in den Boden in zahlreiche, noch wenig gekannte Verbindungen und erst nach geraumer Zeit in Nitrate übergehen; bei Luftzutritt liefern sie hauptsächlich CO_2, NH_3, N_2O_3 und N_2O_5. Die Phosphate, Kalisalze, N-haltige organische Stoffe und NH_3 werden vom Boden anfangs zurückgehalten; Chloride, Sulfate und Nitrate gelangen dagegen in die Quellen und Brunnen. Ist jedoch die Absorptionsfähigkeit des Bodens erschöpft und der Luftzutritt mangelhaft oder ganz unterbrochen, so können auch NH_3 und die Fäulnissprodukte der N-haltigen organischen Stoffe in das W. gelangen (F. Fischer, Chem. Technol. des W. Braunschweig 1878; Derselbe, Das Wasser, Berlin 1891).

Sehr viele hierhergehörige Angaben finden sich in dem Gutachten über das Grachtenschwemmsystem von s'Gravenhage und die Verpestung des Seebades Scheveningen, von Overbeck de Meyer, deutsch von Liernur im Arch. f. rationelle Städteentwässerung. Separatabdr. Berlin.

Wasser für technische Zwecke.

Zum Spülen, Schlämmen und dergl. ist jedes klare W. geeignet. Im Uebrigen üben die Bestandtheile des W. einen merkbaren Einfluss, bezüglich ihrer Art und Menge, aus. So sollen z. B. in der Türkischrothfärberei harte W. schönere Nuancen geben als weiche; dagegen ist für Wäschereien ein hartes W. sehr ungeeignet, da mehr Seife erforderlich ist und die unlösl. Kalkseife fest an den Stoffen haftet. Welche Bedeutung ein weiches W. für den Betrieb von Dampfmaschinen hat, ist aus dem Abschnitte „Reinigung des Dampfkesselspeisewassers“ zu ersehen.

Künstliche Mineralwässer.

Zum Trinkwasser gehören noch die künstlichen Mineralwässer und sogen. Luxuswässer. Erstere sind Nachahmungen der natürlichen Heilquellen und werden in sehr grossen Mengen fabrikmässig hergestellt. Von einem Vorurtheile gegen dieselben in therapeutischer Hinsicht ist heutzutage nicht mehr die Rede, vorausgesetzt, dass sie aus tadellosen Materialien hergestellt sind. Die Nachahmung künstlicher Mineralwässer wurde schon im 16. Jahrh. versucht. Fabriken entstanden zuerst in Genf und Paris. Als Begründer der modernen, wissenschaftlich fundirten Mineralwasserindustrie ist F. A. Struve, weiland Besitzer der Salomonis-Apotheke in Dresden, zu betrachten, welcher nach eingehenden Studien und Versuchen 1821 die erste deutsche Fabrik in Dresden errichtete. Struve erkannte zuerst den wesentlichen Einfluss der CO_2 als Lösungsmittel vieler in den natürlichen Mineralwässern enthaltenen, sonst unlösl. Körper und ihre konservirende Eigenschaft, die darin besteht, dass sie die atmosphärische Luft aus dem W. verdrängt. Ihren diätetischen Werth lernte man erst viel später kennen und schätzen.

Die Luxuswässer dienen nur als Erfrischungsgetränke und enthalten ausser CO_2 meist wenig NaCl und Na_2CO_3. Das Hauptterforder-

niss für diese Industrie ist natürlich das W. Ueber die an dasselbe zu stellenden Anforderungen lässt sich kurz sagen, dass für Luxuswasser jedes nicht zu beanstandende Trinkwasser genügt; für Heilwasser jeder Art sollte ausschliesslich ein der Pharmacopoe genügendes destillirtes W. verwendet werden.

Die Fabrikation besteht im Allgemeinen darin, dass das dest. W. mit den Substanzen, die durch Analysen der fraglichen Quellen ermittelt wurden, versetzt und mit CO_2 unter Druck von etwa 5 Atm. imprägnirt wird. Die Mischung der Ingredienzien richtet sich nicht immer nach dem analytischen Befund: in einigen Fällen muss eben auch die Natur verbessert werden, wenn überflüssige und chemisch oder therapeutisch nachtheilige Stoffe in einem W. gefunden werden. Das fertige W. wird unter geringerem Drucke (1,5 bis 2,5 Atm.) auf Glasflaschen gefüllt, die mit guten Korken luftdicht verschlossen werden.

Zweites Hauptererforderniss ist die CO_2; dieselbe wird aus Magnesit, Dolomit, Marmor, Kreide, seltener aus $HNaCO_3$ und H_2SO_4 oder HCl entwickelt. Früher geschah das allgemein im Mineralwasserapparat selbst; jetzt kommt mehr und mehr die im Handel befindliche flüss. CO_2 zur Verwendung. Die selbst dargestellte CO_2 ist niemals rein genug; hauptsächlich enthält sie in Folge der schnellen Entwickelung mitgerissene Säuretheilchen. Zur Reinigung wird sie durch mehrere Waschflaschen geführt: zwei oder drei enthalten reines W.; eine enthält $Fe_2(SO_4)_3$ oder $FeSO_4$ und $HNaCO_3$ in Lsg., um H_2S aufzunehmen.

Bituminöse und sonstige organische Riechstoffe werden durch eine Lsg. von Permanganat entfernt oder durch ein Kohlefilter.

Die H_2SO_4 kann kaum verunreinigend auf die CO_2 wirken, kann daher gewöhnliche technische sein. Selbst ein starker As-Gehalt würde an und für sich unbedenklich sein; immerhin ist As-freie Säure vorzuziehen. HCl hat oft einen widerlichen Geruch; sie selbst haftet der CO_2 ziemlich fest an. Auch muss sie stark verd. werden, da sie andernfalls durch ihre Dämpfe belästigt; ausserdem fällt die der Entwickelung günstige Erwärmung fort, die bei Verwendung konz. H_2SO_4 eintritt. Aus diesen Gründen wird HCl weniger benutzt, wenigstens so lange der Preisunterschied beider Säuren unbedeutend ist.

Die Apparate. Ursprünglich kannte man nur „Pumpenapparate" und „Selbstentwickler". Bei ersteren wurde die entwickelte CO_2 in einem Gasometer aufgefangen und mittelst einer Druckpumpe in das W. gepresst. Die anderen benutzten den Eigendruck der in starken Entwicklern hergestellten CO_2, hatten aber zuweilen eine Pumpe, um die Arbeit gegen Ende der Entwickelung zu beschleunigen. Bei Verwendung der flüss. CO_2, die in eisernen Cylindern versandt wird, genügt deren Druck zum Imprägniren. Bei den älteren Apparaten wird die Lsg. der CO_2 resp. Austreibung der Luft durch heftiges Rühren des W. befördert. Jetzt benutzt man mehrfach Apparate, die nach dem Prinzipe des Gegenstromes konstruirt sind und auf Rühren, Schütteln etc. verzichten.

Das Material der Apparate ist für den Entwickler meistens Cu, mit Pb ausgelegt; das Mischgefäss stark verzinntes Cu oder emaillirtes Gusseisen. Entwickler und Mischgefäss haben Kugel- oder Cylinderform. Beide enthalten ein Rührwerk.

Fig. 6 stellt einen Pumpenapparat dar: *a* Säureflasche; *b* Gasentwickler; *c* Waschflaschen; *d* Gasometer; *e* Bottich dazu; *f* Verbindungsröhren; *g* Kohlecylinder; *h* Pumpe; *i* Druckhahn; *k* Saughahn; *l* Schwungrad; *m* Wasserbehälter; *n* Mischcylinder; *o* Zumischer für die Ingredienzien; *p* Abfüll- und Korkmaschine.

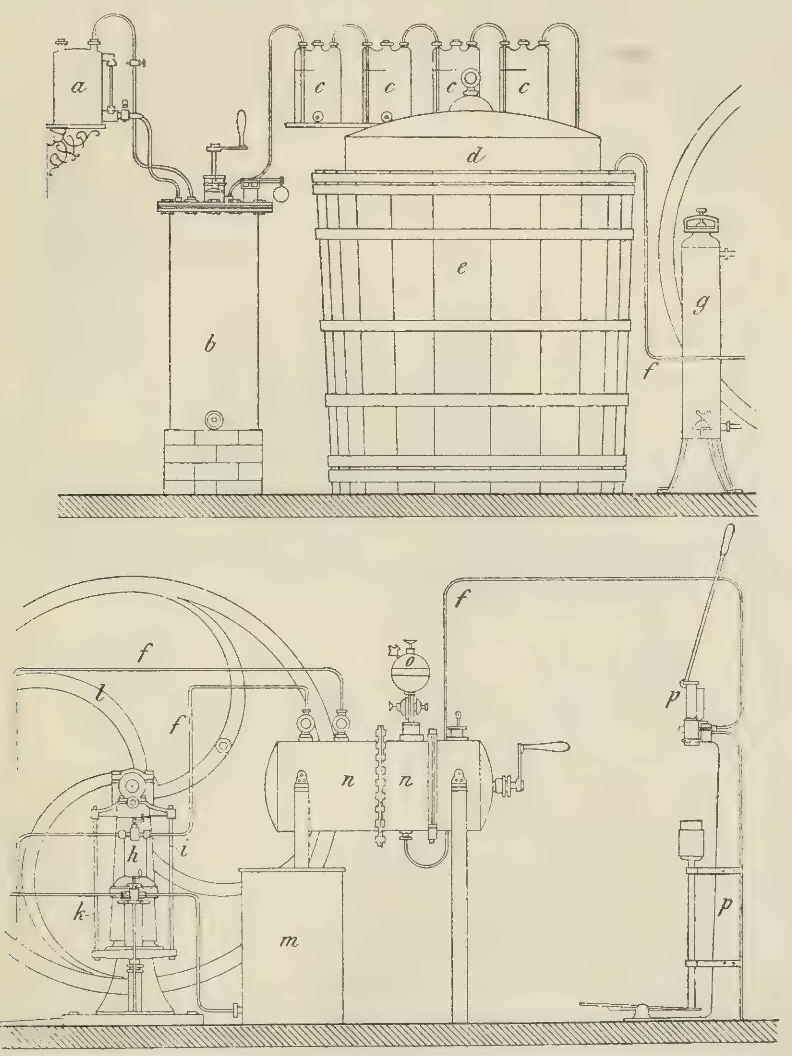


Fig. 6. Pumpenapparat.

Fig. 7 zeigt den verbreiteten und beliebten Apparat von Vaas und Littmann in Halle, einen Selbstentwickler mit Pumpe: *a* Entwickler; *b* Säuregefäss; *c* Waschflaschen; *d* Mischgefäss; *e* Zumischer; *f* Abfüll- und Korkmaschine; *g* Pumpe.

Fig. 8 zeigt *a* und *b* schematisch im Durchschnitt; *c* ist die Regulirschraube für den Säurezufluss, *d* der Rührer.

Bei beiden Apparaten wird zunächst das Mischgefäss mit W. und den Ingredienzien gefüllt, dann der Entwickler, in welchem sich der mit heissem W. angerührte Magnesit oder Dolomit etc. befindet, in Thätigkeit versetzt, indem man durch vorsichtiges Oeffnen der Schraube langsam Säure zufliessen lässt und umrührt. Die CO_2 geht durch die Waschflaschen in das Mischgefäss, dessen W. durch starkes Rühren (mit Hülfe des Schwungrades) in Bewegung versetzt wird. Dadurch erreicht man völlige Austreibung der Luft und rasche Absorption der CO_2. Beim Pumpenapparate sammelt sich die CO_2 im Gasometer und muss mittelst der Pumpe in das W. gepresst werden. Beim Selbst-

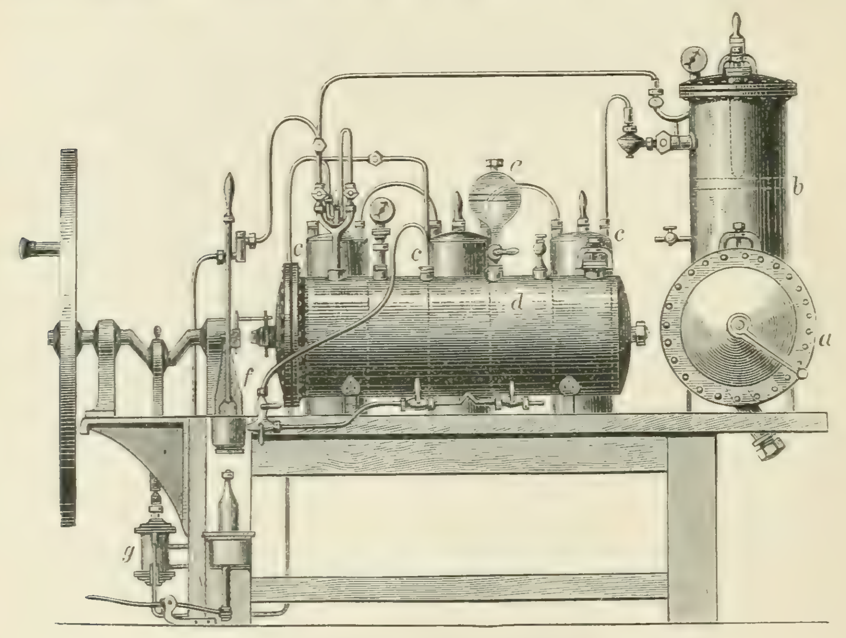


Fig. 7. Apparat von Vaas & Littmann.

entwickler genügt der eigene Druck hierzu. Ist, wie bei dem abgebildeten Apparat, eine Pumpe vorhanden, so dient diese dazu, die Arbeit gegen Ende, wenn nahezu 5 Atm. Druck erreicht sind, zu beschleunigen. Manche Selbstentwickler haben ausser der Pumpe noch einen kleinen Gasometer, in welchem überschüssige CO_2 aufgefangen wird.

Die Abfüllvorrichtung (Fig. 9) ist bei neueren Apparaten mit der Korkmaschine vereinigt. Man steckt den Kork in die Oeffnung der letzteren und schiebt ihn mittelst des Hebels bis dicht über die beiden horizontalen Kanäle. Dann setzt man die Flasche auf den Träger und drückt sie mittelst des Hebels gegen den Gummiring in der Korkbüchse. Man öffnet nun den Ablasshahn und lässt die Flasche volllaufen, soweit es die darin befindliche Luft gestattet. Diese wird durch kurzes Oeffnen des Ventils entfernt, worauf sich die Flasche schnell ganz füllt. Durch gleichzeitigen starken Druck auf Fuss- und Handhebel wird der Kork in den Flaschenhals geschoben. Die Flasche wird entfernt und verdrahtet.

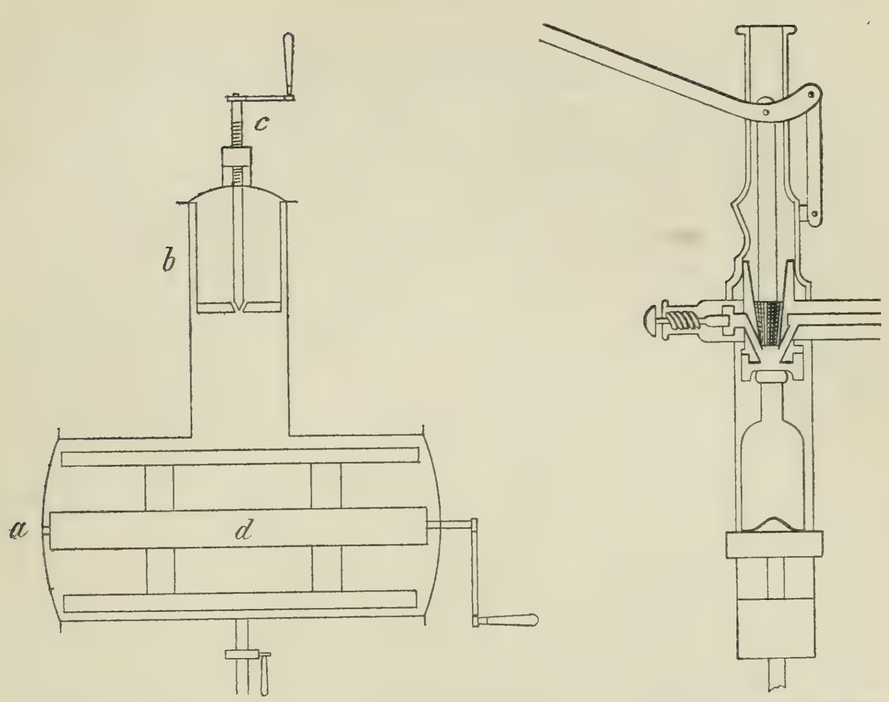


Fig. 8. Entwickler und Säuregefäss, schematisch im Durchschnitt.

Fig. 9. Abfüllvorrichtung.

Reinigung von Trink- und Gebrauchswasser.

Chemische Reinigung. Die in Folgendem angeführten Mittel haben von allen vorgeschlagenen am meisten Verwendung gefunden; die Wahl richtet sich nach der Beschaffenheit des W., ob dasselbe viel Karbonate, viel $CaSO_4$ enthält oder hauptsächlich von organischen Unreinigkeiten befreit werden soll. Alle derartigen Mittel lassen eine Filtration des W. nicht umgehen, erschweren diese sogar insofern, als die Ausscheidungen die Filter in kurzer Zeit verstopfen. Grosse Wasserwerke machen nur selten davon Gebrauch; zweckmässig sind sie für kleine Fabriken etc. mit geringem Wasserverbrauch. Die ausführlichste Literatur über diesen Gegenstand ist zusammengestellt von Jurisch, Verunr. d. Gew. **1890**. 41 ff.

1. Reinigung mittelst Kalk (Clark, D. 1842. 83. 193). Bikarbonate der Erdalkalien, von Mg und Fe werden als neutrale Salze ausgeschieden; alle übrigen lösl. Mg-Salze werden grösstentheils unter Abscheidung von $Mg(OH)_2$ zerlegt (nach Günsberg, D. **228**. 450 etwa 40% derselben). Durch den Niederschlag werden viele organische und sonstige suspendirte Verunreinigungen niedergerissen. Nach Chapman (Lieb. Jahresb. **1867**. 943) wurden hierbei die Hälfte bis zwei Drittel der N-haltigen organischen Substanz entfernt, nach Frankland (D. **210**. 43) sogar acht Neuntel; es sollen farblackähnliche Körper entstehen. Man wendet zunächst einen Ueberschuss von Kalk an, weil sich dann der Niederschlag besser absetzt, indem man die berechnete Menge $Ca(OH)_2$ zu nur zwei Dritteln bis drei Vierteln des W. hinzufügt, das

übrige W. erst nach Bildung des Niederschlages. Ueberschüssigen Kalk muss man vermeiden, da derselbe das W. wieder hart machen würde. Für die Wasserversorgung grosser Städte hat das Clark'sche Verfahren wenig Anwendung gefunden, da es grosse Klärbassins erfordert und auch bei längerem Absetzen das W. nicht hinreichend klar wird, daher noch filtr. werden muss. Bei einer Londoner Leitung waren nach drei Vierteljahren die Leitungsröhren durch Kalkabsatz stark verstopft. Die gänzliche Entfernung der CO_2 beeinträchtigt den Geschmack erheblich. In neuerer Zeit (1886) wurde das Verfahren in Dessau eingeführt zur Verbesserung des dortigen stark CO_2-haltigen W., welches durch Angreifen der Bleiröhren Vergiftungen verursachte. Wie es scheint, hat es sich dort bewährt (C. Heyer, Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser, Dessau 1888). Nach diesem Verfahren kann natürlich $CaSO_4$ nicht entfernt werden; Mg-Verbindungen werden nur unvollkommen zerlegt und ausgeschieden.

2. Reinigung mittelst Wasserglas. Eine Menge von 3 g SiO_2 in Form von Wasserglas und 3 g Na_2CO_3 für jeden engl. Grad Gesammthärte werden mit 100 l W. gut gemischt. Die Klärung erfordert einige Tage; die Methode ist besonders für W. mit grosser permanenter Härte geeignet (Buff und Versmann, D. **152**. 189; **153**. 390).

3. Reinigung mittelst $BaCO_3$. Für Trinkwasser ist dieses Verfahren nicht empfehlenswerth, da leicht $Ba(HCO_3)_2$ in Lsg. gehen kann, das, wie alle lösl. Ba-Salze, eminent giftig ist. $CaSO_4$ wird durch das Mittel gänzlich entfernt: $BaCO_3 + CaSO_4 = BaSO_4 + CaCO_3$.

4. Reinigung mittelst Alaun. Alaun wurde schon seit langer Zeit zum Klären trüben und missfarbigen W. angewendet in Mengen von 0,2 bis 0,5 g auf 1 l. Die Karbonate zersetzen Alaun; Thonerdehydrat oder basisches Sulfat scheiden sich voluminös ab und reissen theils suspendirte Stoffe nieder, theils bilden sie Farblacke mit anderen. $Al_2(SO_4)_3$ thut dieselben Dienste und man vermeidet damit das Kaliumsulfat. Enthält das W. nur wenig Karbonate, so setzt man etwas $NaHCO_3$ hinzu. Die permanente Härte des W. wird allerdings vergrössert durch die Bildung von $CaSO_4$ und $MgSO_4$. Für Trinkwasser geeignet (Jennet, D. **180**. 141; Skey, Lieb. Jahresb. **1868**. 964). Als Ersatz des Alauns wurden Eisenoxydsalze empfohlen (Scheerer, D. **175**. 324; Gunning, D. **196**. 170; Dragendorff, Lieb. J. **1872**. 166).

5. Metallisches Fe wird in Drahtform ins W. gelegt (1 kg auf 1000 l). Nach etwa zwei Tagen ist genügend $Fe_2(OH)_6$ entstanden, um die grösste Menge der organischen Substanz auszuscheiden (Medlock, D. **146**. 223). Filtration durch schwammförmiges Fe soll denselben Zweck erfüllen (G. Bischof, D. **210**. 40). C. Piefke leitet das W. kontinuirlich durch eine rotirende Trommel, in welcher Eisengranalien durch ein Rührwerk in steter Bewegung erhalten werden (Z. f. ang. Ch. **1892**. 346; s. ferner: J. König, Verunreinigung der Gewässer, 1887; Tiemann-Gärtner, Wasseruntersuchung, 1889. Vergl. „Filtration" unter „Wasserversorgung").

Filtration. Die Hausfilter sind, je nachdem sie für Haushaltungs- oder gewerbliche und technische Zwecke dienen sollen, von verschiedener Konstruktion und Grösse. Sie beruhen sämmtlich darauf, dass das W. unter geringerem oder grösserem Drucke (in Wasserleitungen ist stets ein ziemlich hoher Druck vorhanden) durch poröses Material getrieben wird,

von welchem die suspendirten Stoffe zurückgehalten und einige in Lsg. befindliche chemisch verändert werden, resp. werden sollen. Als Material dienen Wolle, Schwamm, Filz, poröser Thon oder Sandstein, Eisenschwamm, Asbest, Knochenkohle, plastische Kohle (ein Gemisch aus Holzkohle, Knochenkohle, Sägespänen, Theer und Asphalt, hinreichend plastisch, um in Formen gepresst werden zu können. Die Masse wird nach dem Formen schwach gebrannt). Für grössere Filter dient Sand oder Kies. Die Absorptionsfähigkeit dieser Filter für Fäulnissstoffe ist, mit Ausnahme der Kohle, sehr gering und eine Oxydation würde nur bei reichlichem Luftzutritte möglich sein; sobald aber die Filterapparate stets mit W. gefüllt sind, kommt nur das geringe Quantum des im W. enthaltenen O in Betracht. Daher ist öftere Lüftung und Reinigung der Filter nothwendig, anderenfalls wird das W. früher oder später verschlechtert, statt verbessert. Organische Materialien (Wolle, Filz etc.) sind wenig empfehlenswerth, da sie die Fäulniss begünstigen. Bakterien werden von keinem Filter vollständig oder dauernd zurückgehalten. Fig. 10 zeigt ein Hausfilter für Wasserleitungen. Die Filtersäule, aus drei hohlen Scheiben von plastischer Kohle bestehend, befindet sich, mit grobkörniger Knochenkohle umgeben, in einem Blechcylinder. Der Zufluss erfolgt von unten und kann durch den Hahn regulirt werden. Die Knochenkohle dient als Vorfilter.

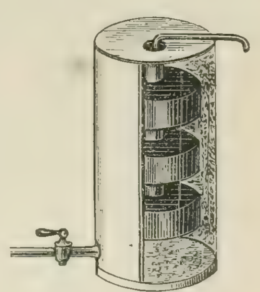


Fig. 10. Hausfilter für Wasserleitungen.

In Fig. 11 (D. 262. 307) ist das Hochdruckfilter von Bell, für technische Zwecke, dargestellt. Das durch die Hähne *A* und *C* eintretende W. geht von dem ringförmigen Raume *E* aus durch die Filterschicht *F* in das Siebrohr *G*, um durch *D* abzufliessen. Zur Entfernung des abgesetzten Schlammes lässt man das W. kurze Zeit durch Schliessen der Hähne *A* und *C* und Oeffnen von *B* in umgekehrter Richtung gehen, so dass der Schmutz durch seitliche Oeffnung abfliesst.

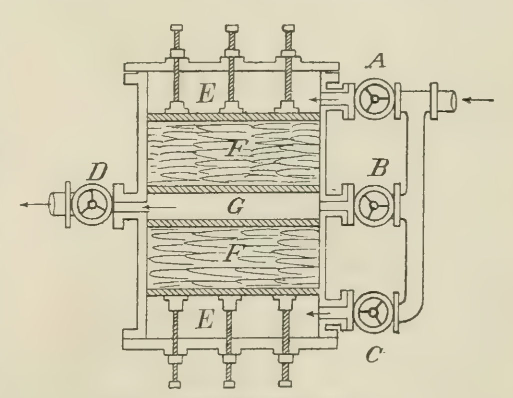


Fig. 11. Hochdruckfilter von Bell.

Im Betriebe der grossen Wasserwerke hat sich von den verschiedenen Materialien allein der Sand bewährt. Die Einrichtung der Filteranlagen ist im Wesentlichen überall dieselbe. In einem grossen flachen Behälter, dessen Boden mit Thon belegt und dessen Seitenwände gemauert oder gepflastert sind, befindet sich eine dicke Schicht kantiger Bruchsteine, darüber kleinere Steine, dann je eine Schicht grober Kies, feiner Kies und oben darauf Sand. Zwischen der Schicht Thon und grober Steine liegen, je nach Grösse der Anlagen, ein oder mehrere Kanäle zum Sammeln des filtr. W. Das W. fliesst entweder unmittelbar aus dem Flusse, oder, nach Einschaltung von Klär-

bassins für grobe Verunreinigungen, aus diesen auf die Sandschicht und füllt das Bassin völlig an.

Bei einigen Anlagen, z. B. in Tegel bei Berlin, lässt man das W. in dünnen Schichten über Kaskaden auf die Sandfilter fliessen, um FeO als Fe_2O_3 abzuscheiden (Anklam, Journ. f. Gasbel. **1892**. 517).

Die Länge eines Filtrirbassins beträgt durchschnittlich 60, die Breite 30 m; die Höhe der Thon- und Sandschicht je etwa 60 cm, die der dazwischenliegenden Kiesschichten je etwa 15 cm (Fig. 12). Die Wirkung dieser Sandfilter beschränkt sich auf Absonderung der suspendirten und theilweise Oxydation der gelösten (organischen) Stoffe.

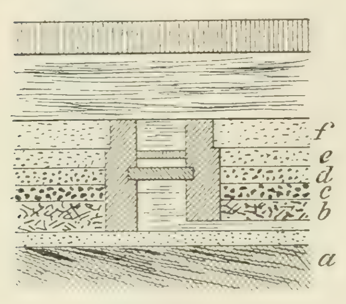


Fig. 12.

Bakterien gehen durch neu angelegte Filter ungehindert hindurch, erst nach längerem Gebrauche, wenn sich die einzelnen Sandkörnchen mit einer schleimigen Masse überzogen haben, die hauptsächlich aus Bakterien und deren Keimen besteht, werden grosse Mengen Bakterien zurückgehalten. Ein Theil derselben geht aber stets hindurch (W. J. **1887**. 1125). Bei Untersuchung der Züricher Sandfilter (1889) ergab sich, dass das W. des Züricher Sees vor der Filtr. 44 bis 2179, nach derselbeu 1 bis 29 Bakterien enthielt (Bertschinger, Vierteljahrschr. d. Naturf. G. Zürich 34, 2. Heft). Desgleichen wurde durch Piefke (Zeitschr. f. Gasbel. **1891**. 207) festgestellt, dass keimdichte Sandfilter nicht existiren. Die Filtrirgeschwindigkeit schwankt zwischen 1,4 und 15 m in 24 Stunden; jedes W. erfordert zur Erreichung einer guten Filtr. eine besondere Durchflusszeit für denselben Sand. 1 qm Filter lässt z. B. innerhalb 24 Stunden unter sonst gleichen Verhältnissen 3,5 cbm Themsewasser, aber nur 1,7 cbm Elbwasser hindurch, weil dieses viel feiner vertheilten Schmutz enthält. Je feiner und zahlreicher die suspendirten Körper sind, um so feiner muss der Sand sein, bis zu gewissen Grenzen; ein äusserst feiner Sand würde in ganz kurzer Zeit verstopft sein. Die beste Korngrösse ist 0,5 bis 1,0 mm.

Die obere Schicht des Sandes, auf der sich die grössten Mengen Unreinigkeiten ablagern, muss zuweilen entfernt werden, da sie allmählich undurchlässig wird [Grahn und Meyer, Sandfilter in London und Paris (Hamburg, 1877); C. Piefke, Sandfiltration (Berlin, 1881); A. Samuelson, Sandfiltration (Hamburg, 1882); J. König, Verunreinigung der Gewässer (Berlin, 1887); F. Fischer, das W. (Berlin, 1891); F. Engel, Zeitschr. f. ang. Ch., **1892**. 589; Hansen und Samuelson, Journ. f. Gasbel. **1892**. 332; E. v. Esmarch, Centralbl. f. Bakteriol. **11**. 525].

Die Reinigung des Dampfkesselspeisewassers

soll die Bildung des sogen. Kesselsteines verlangsamen oder gänzlich verhüten. Kesselsteine heissen die Ausscheidungen innerhalb des Dampfkessels, die theils durch die Wärme, theils durch zunehmende

Konzentration der im W. gelösten Salze bewirkt werden und mannigfache Nachtheile für den Kessel haben. Zunächst macht schon eine schwache Schicht Kesselstein, als schlechter Wärmeleiter, eine merkbare Vermehrung des Heizmaterials resp. stärkere Erhitzung nöthig; diese steigert sich aber oft bis zum Glühen der Kesselwände, wodurch dieselben rasch abgenutzt werden. Wenn sich in solchen Fällen plötzlich grössere Stücke Kesselstein ablösen und das siedende W. mit der glühenden Metallwand in Berührung kommt, so entstehen durch die plötzliche Dampfvermehrung so hohe Spannungen, dass Explosionen eintreten können.

Pulverförmige Sedimente werden leicht vom Dampfe mitgerissen, verstopfen die Röhren und verderben den Mechanismus bewegter Theile in Folge einer schmirgelähnlichen Wirkung. Der Kesselstein erschwert die Revisionen der Kesselwände, seine Entfernung verursacht Mühe, Zeitverlust und Betriebsstörungen. Die zur Entfernung nöthigen Hammerschläge schwächen das Material des Kessels.

Bildung des Kesselsteines. Beim Erhitzen des W. werden die Bikarbonate der Erdalkalien, des Mg und Fe etc. unter Freiwerden von CO_2 zerlegt und neutrale Karbonate ausgeschieden, meist pulverförmig. Die übrigen Salze des W. nehmen durch die unausgesetzte Zufuhr eine immer grössere Konzentration an, schliesslich finden Ausscheidungen statt, besonders von $CaSO_4$, bald pulverig, bald krustenförmig, mehr oder weniger kohärent und hart. Oft sind in einem Kessel alle Formen der Abscheidungen vertreten; die fest anliegenden harten Krusten sind meist $CaSO_4$ für sich oder mit Karbonaten gemischt. Karbonate allein bilden pulverige oder schlammige Sedimente. Ausserdem sind noch SiO_2, Fe_2O_3, organische Substanzen, Fettsäure aus dem Schmieröl der Pumpen etc. vorhanden. Wegen der verschiedenen Beschaffenheit des W. ist auch die Zusammensetzung der Kesselsteine eine sehr verschiedene. Die Farbe geht von Graugelb durch alle Schattirungen bis ins Schwarze. Die meisten Kesselsteine bestehen hauptsächlich aus $CaSO_4$; derselbe scheidet sich je nach der T. als Anhydrit $CaSO_4$, als $2CaSO_4.H_2O$ oder $CaSO_4.H_2O$ und nur bei T. unter 120° als $CaSO_4.2H_2O$ aus. Die Verhältnisse liegen also anders, als wenn man Gypslösung in offenen Gefässen abdampft, wobei man stets $CaSO_4.2H_2O$ erhält. Das Vorkommen und die Entstehung von Anhydrit im Kesselsteine wurde von Mrazek (D. **194.** 141) nachgewiesen. Da bei einer Spannung

von 1	Atm.	die	T.	im	Kessel	100°
„ 2	„	„	„	„	„	121,4
„ 3	„	„	„	„	„	135,1
„ 4	„	„	„	„	„	145,4

ist, so liegt sie in den meisten Fällen höher als die Entwässerungs-T. des Gypses der sich ähnlich wie $Na_2SO_4.10H_2O$ verhält, welches in ges. Lsg. nur bis zu 35° mit 10 Mol. H_2O bestehen kann, darüber aber in $Na_2SO_4.H_2O$ oder Na_2SO_4 übergeht. Viele Kesselsteine enthalten neben $CaSO_4$ ziemliche Mengen von $Mg(OH)_2$. In den aus Meerwasser abgeschiedenen Kesselsteinen ist kein $CaCO_3$ enthalten, sie enthalten wesentlich nur $CaSO_4$. Die Tabelle auf S. 44 und 45 gibt Analysen von Kesselsteinen.

Prozentische Zusammensetzung

Art des Speisewassers	Grubenwasser	Schlamm desselben Kessels	Teich- u. Quellwasser	Schlamm desselben Kessels	Vorgewärmtes Brunnenwasser	Brunnen- u. Ihmewasser	Vorgewärmtes Flusswasser	Brunnenwasser mit Soda
Lokalität	Lillschacht bei Pribram		Stellarton, Neu-Schottland		?	?	?	—
Struktur des Steins	Kompakt krystallinisch	—	—	—	Sehr fest	Sehr fest	Sehr fest	Harte Kruste
Farbe	Weiss	Lichtgrau	Weiss und roth	Roth	Fast schwarz	Dunklere u. hellere Schichten	Dunkel	Hell rosa
Spez. G.	2,81	—	—	—	2,703	2,659	2,748	2,664
Analytiker	Mrazek [1]		How [2]		F. Fischer [3]			
$CaSO_4$	81,01	14,24	72,27	36,55	—	—	49,98	31,96
$(2CaSO_4).H_2O$	—	—	—	—	50,75	67,14	29,73	—
$CaSO_4 . H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—
$Mg(OH)_2$	17,78	2,27	—	—	1,19	9,69	3,83	7,11
$CaCO_3$	—	29,45	—	—	44,25	14,65	8,30	55,65
$MgCO_3$	—	—	—	—	—	—	—	—
$MgSO_4$	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3 und Al_2O_3	—	30,26	13,30	54,34	2,24	5,28	1,67	2,10
SiO_2	—		—	—	0,47	—	0,88	—
Wasser	—	23,78	14,43	9,11	—	—	0,41	—
Organ. Subst.	—				—	—	—	—
Sonstige Bestandtheile	0,79		—	—	0,48	2,25	5,65	2,46
Summa	99,58	100	100	100	97,38	99,01	100,45	99,28

[1]) D. **194**. 141. [2]) Jahresber. d. Chem. **1870**. 1392. [3]) D. **212**. 208.
[4]) D. **222**. 170. [5]) D. **221**. 89. [6]) D. **219**. 344. [7]) D. **144**. 390.

verschiedener Kesselsteine.

F. Fischer[4]	Hanisch[5]	Kalmann[6]	Edwards[7]	Johnson[8]	Völcker[9]	Reichardt[10]	F. Fischer[11]	Lermer[12]	Reichardt[13]	Stingl[14]
—	—	—	—	Seewasser	Seewasser	Saalewasser	—	—	Condensatorstein	—
—	—	Vöslau	—	—	—	Thüringen	—	—	—	—
Sehr harte Platten	—	—	Sehr hartkörnig	Mässig hart	—	Körnig, krystallinisch	Fest	Krystallinisch	Geschichtet, krystallinisch	—
—	—	—	Hellbraun	Fast weiss	—	Dunkelbraun	—	—	—	—
—	—	—	—	2,695	—	—	2,563	—	2,66	—
30,02	—	51,56	—	—	72,42	1,80	2,11	—	—	2,29
61,19	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
—	89,79	—	92,00	—	—	—	—	—	—	—
2,58	—	30,63	—	—	24,24	—	—	—	—	—
4,70	—	4,83	—	—	—	68,52	87,95	96,8	95,0	73,87
—	5,36	9,93	—	—	—	9,60	3,91	—	3,3	19,40
—	—	—	3,20	—	—	—	—	—	—	—
1,43	2,50	1,77	—	—	—	1,42	—	—	—	3,07
	0,60	1,10	2,20	—	—	8,87	6,24	—	2,6	0,83
—	—	—	—	—	—	2,10	—	3,2	—	0,93
—	—	—	1,00	—	—	8,25	—		—	
—	1,27	—	1,60	—	—	—	—	—	—	—
99,92	99,52	99,82	100	100	96,66	100	100,21	100	100,9	100,39

8) D. 107. 360. 9) D. 191. 81. 10) D. 193. 310. 11) D. 212. 218.
12) D. 187. 441. 13) D. 181. 444. 14) D. 202. 364.

Zur Verhütung des Kesselsteines wählt man, wenn möglich, ein sehr weiches W., unter allen Umständen wird man bei Beurtheilung des W. Härtebestimmungen (s. weiter unten) auszuführen haben, aus deren Ergebniss zu ersehen ist, ob das W. ohne weiteres brauchbar oder erst zu reinigen ist. Die vorgeschlagenen chemischen Mittel zur Beseitigung und Verhütung der Kesselsteinbildung sind äusserst zahlreich und zerfallen in zwei Klassen. 1. Solche, die innerhalb des Kessels angewandt werden. Diese sind nur ein Nothbehelf in Fällen, wo eine Reinigung des W. nicht ausführbar ist. Nach F. Fischer (Das W. 1891) ist vor denselben, trotz aller sogen. chemischen Gutachten, zu warnen. Als solche Mittel wurden hauptsächlich Na_2CO_3, NH_4Cl und andere NH_4-Salze, $SnCl_2$, $BaCl_2$, Aetzalkalien und Kalkmilch empfohlen. Na_2CO_3 gibt mit $CaSO_4$ pulveriges $CaCO_3$ und Na_2SO_4. NH_4Cl sollte den $CaSO_4$ in Lsg. halten, resp. ausgeschiedenen auflösen, wirkt aber nur unvollkommen und ist nachtheilig für alle Messingtheile der Maschine. $SnCl_2$ bildet $CaCl_2$ und Zinnoxydul, ist aber theuer. $BaCl_2$ ist ziemlich billig und noch das beste dieser Mittel. Das pulverförmig ausgeschiedene $BaSO_4$ setzt sich leicht ab und lässt sich durch Abblasen, wenn auch nicht leicht, entfernen. Aetzalkalien sind zu theuer. Kalkmilch kann nur zur Zerlegung von $Ca(HCO_3)_2$ dienen. Einen erheblich höheren Werth hat die Reinigung des W. vor der Einführung in den Dampfkessel. Dieselbe bezweckt die Abscheidung der Kesselstein bildenden Bestandtheile, deren Verschiedenheit entsprechend die Chemikalien auszuwählen sind. In den meisten Fällen wird die Bestimmung der temporären und permanenten Härte genügen, da es sich um Karbonate und Sulfate der Erdalkalien handelt.

Chemische Kesselsteinmittel. Die meist gebräuchlichen Mittel sind:

1. HCl zur Ueberführung der Karbonate in die llösl. Chloride. Der geringste Ueberschuss kann aber dem Kessel mehr schaden, als der Nutzen aufwiegt. Ein grosser Gehalt des W. an $MgCO_3$ verbietet die Anwendung der HCl, da $MgCl_2$ bei hoher T. ebenso auf den Kessel wirkt, wie HCl.

2. Kalkmilch. Das Verfahren wurde ursprünglich von Clark zur Reinigung des Trinkwassers angewandt, dann von Schultze (D. **188.** 215) und Béranger (D. **202.** 364; **209.** 183; **215.** 120; **219.** 342) weiter ausgebildet. Schultze fügte nach der Fällung mit $Ca(OH)_2$ noch Na_2CO_3 hinzu, um auch $CaSO_4$ und Mg-Salze zu zersetzen. Béranger benutzt ausserdem ein Gemisch von $Ca(OH)_2$ und NaOH, statt blosser Kalkmilch. Wanklyn (D. **226.** 554) zerlegt $CaSO_4$ und $MgSO_4$ mit $NaHCO_3$ und fällt dann mit $Ca(OH)_2$.

3. Na_2CO_3 und NaOH. Kohlrausch (D. **200.** 265) empfiehlt, das W. durch den abgehenden Maschinendampf zum Sieden zu erh. und mit soviel Na_2CO_3 zu versetzen, wie zur Fällung allen Kalkes nöthig ist. Nur für kleinere Betriebe verwendbar. Kolb (D. **223.** 327) setzt NaOH zum W.: $Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH = Na_2CO_3$; $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$. Diese beiden Methoden haben insofern Werth, als kein $MgCl_2$ im W. bleibt, überhaupt kein steinbildendes Salz. Die Materialien sind aber theurer als Kalk.

4. MgO. Schwach gebrannter Magnesit wird in das W. eingetragen, worin er allmählich in $Mg(OH)_2$ übergeht und auf die Kar-

bonate ähnlich wie $Ca(OH)_2$ wirkt; zur vollkommenen Umsetzung muss das W. erh. werden. $MgCO_3$ setzt sich mit $CaSO_4$ um, so dass $MgSO_4$ in Lsg. bleibt. Ist mehr $CaSO_4$ vorhanden, als durch das entstandene $MgCO_3$ zerlegt werden kann, so muss CO_2 eingeleitet werden, zweckmässig in Form heisser Feuergase (Bohlig, D. 226. 527; F. Fischer, D. 226. 96, 530; Günsberg, D. 228. 453).

5. $BaCl_2$ und Kalkmilch. Das auf 40 bis 50° erw. W. wird zunächst mit einer den Sulfaten entsprechenden Menge $BaCl_2$ versetzt, dann unter starkem Umrühren soviel Kalkmilch hinzugefügt, bis sich der Niederschlag nach kurzer Ruhe in Form deutlicher Flocken absetzt. Nach etwa 10 Min. ist das W. gebrauchfertig. Diese von de Haen herrührende Methode ist sehr einfach und wurde vielfach anerkennend begutachtet (D. 208. 279). Enthält das W. wenig Bikarbonate, aber viel $CaSO_4$, so erfordert die Klärung mehr Zeit wegen Mangels an $CaCO_3$, welches das $BaSO_4$ mit niederreissen sollte. Man nimmt in diesem Falle einen Ueberschuss von $Ca(OH)_2$ und leitet CO_2 ein.

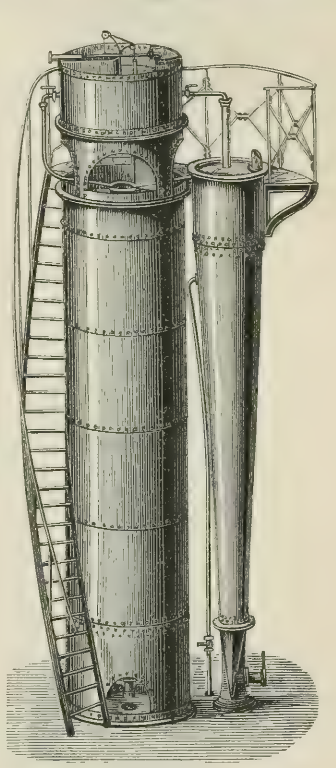


Fig. 13. Wasserreinigungsapparat von Dervaux.

6. $BaCO_3$ wurde bereits 1859 von Wurtz (D. 152. 319) zur Zersetzung des $CaSO_4$ empfohlen, scheint aber für grössere Wassermengen nicht geeignet zu sein.

7. $BaCl_2$ und HCl. Eine Lsg. von $BaCl_2$ in HCl in genau vorgeschriebenen Verhältnissen wird, dem $CaSO_4$-Gehalte entsprechend, dem W. zugesetzt werden und letzteres durch Röhren geleitet, die Stücke von $CaCO_3$ enthalten, um überschüssige HCl zu binden. Die HCl zerlegt die sauren Karbonate. Das Absetzen des $BaSO_4$ nimmt ziemlich viel Zeit in Anspruch (vergl. F. Fischer, D. 220. 172; 261. 367, auch 222. 166, 237 [elektrische Mittel] und C. Bischof, Zeitschr. f. Berg-Hütten-Salinenwes. 1860. 32; Dittmann, Chem. Ind. 1891. 462; R. Jones, Zeitschr. f. ang. Ch. 1892. 474; H. Schreib, Zeitschr. f. ang. Ch. 1892. 514; Meisinger, Zeitschr. f. ang. Ch. 1892. 724).

In neuerer Zeit hat man ziemlich umfangreiche Apparate konstruirt, welche eine ununterbrochene Reinigung des W. ausserhalb des Kessels mittels geeigneter Chemikalien — oder auch durch blosses Erhitzen desselben zur Zerlegung der sauren Karbonate — ermöglichen sollen. Sehr verbreitet ist der Automatische Wasserreinigungsapparat von Dervaux (Fig. 13 und Fig. 14); derselbe besteht aus dem Kalksättiger *S*, den neben einander liegenden Gefässen: *C* für die Regelung des Wasserzuflusses, *R* für die Sodalösung und *B* Regulirgefäss für letztere Lsg.; dann aus dem Schlammabscheider und Klärbehälter *D*. Der Wasserzufluss findet durch das Rohr *H* statt und wird durch einen

Schwimmer geregelt. Das W. fliesst durch P in das Mischrohr E; in gleicher Höhe befindet sich ein Abfluss V in den Kalksättiger S. Das unten austretende W. wirbelt den in S befindlichen gelöschten Kalk (der durch J eingeführt wird) auf und sättigt sich damit. Der Trichter K dient zur Aufnahme des leichten, daher mitgerissenen kohlensauren Kalkes, der im gelöschten Kalk stets vorhanden ist und durch das Rohr G entfernt werden kann. Zur Entleerung des Schlammes aus S dient das Rohr L. Die klare Kalklösung fliesst durch das Rohr U in das Mischrohr E. Der aus gelochtem Blech gebildete Behälter Z in R enthält ein für bestimmte Zeit ausreichendes Quantum calcinirte Soda, so dass in R eine annähernd stets gleichmässige Sodalsg. vorhanden ist. Diese gelangt zunächst in das Siphongefäss B, welches den Füllungsstand regelt und tritt dann durch QN in das Mischrohr E. Das in letzteres mit den Reagentien einfliessende W. strömt in den Spitzkasten des Schlammabscheiders D, aus welchem der Schlamm durch O entfernt wird. Der nun aufsteigende schlammhaltige Wasserstrom breitet sich aus und fliesst durch die zahlreichen trichterförmigen Scheidewände M, verliert dabei den allergrössten Theil des Schlammes und gelangt zur Filterschicht F (Hobelspähne) und fliesst bei T aus. Das Filter hat hauptsächlich den Zweck, eine ruhige Strömung zu erzeugen. Der Durchfluss des W. von H bis T erfordert etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden; diese Zeit genügt zur völligen Reinigung (Z. d. Ver. D. Ing. **1890**. 985).

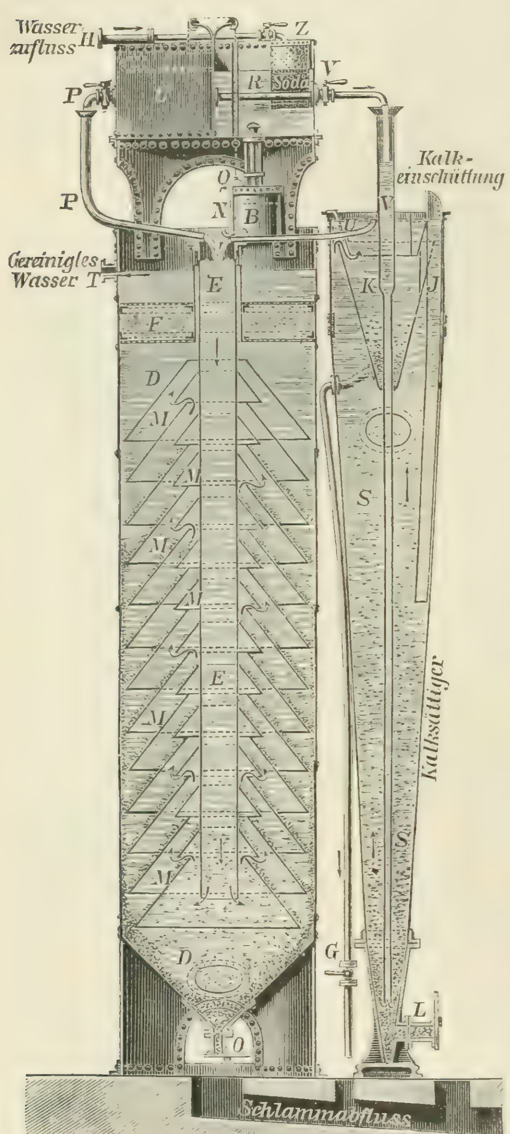


Fig. 14. Wasserreinigungsapparat von Dervaux. Längsschnitt.

Mechanische Kesselsteinmittel wirken rein physikalisch; etwaige chemische Erscheinungen sind von untergeordneter Bedeutung.

Ihre Anwendung kann niemals die Ausscheidungen aus dem Kesselwasser verhindern, sondern nur die Bildung steinartiger Massen. Man gibt z. B. gerbstoffhaltige Stoffe, wie Eichenholzspähne, Catechu, oder schleimige, wie Dextrin, Kartoffeln, Melasse, auch Harz, Pech, Thon, Sägespähne, in den Kessel. Viele dieser Stoffe verursachen starkes Schäumen des W., wodurch leicht Schlammtheile in den Mechanismus der Maschine gelangen. Andere Vorrichtungen zur Verhütung der Steinbildung bestehen darin, das W. im Kessel in beständiger Circulation zu erhalten, wodurch eine pulverige Abscheidung der Salze bewirkt wird;

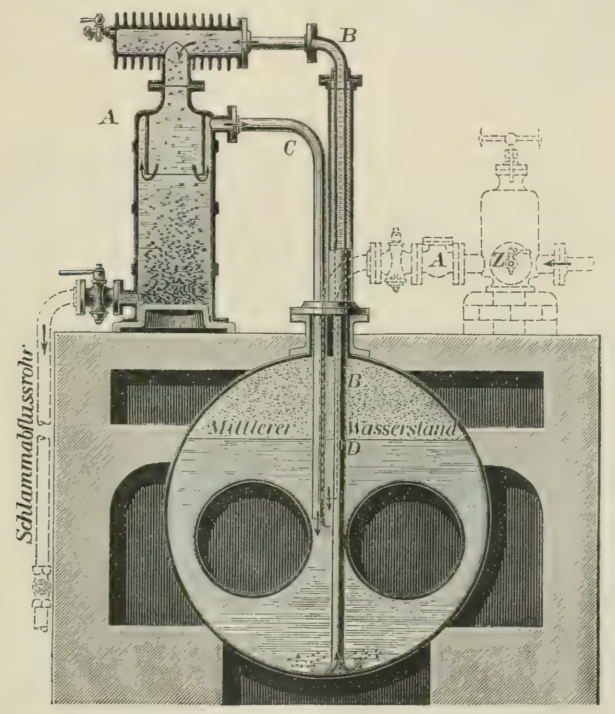


Fig. 15. Kesselreinigungsapparat von Dervaux.

diese pulverigen Massen setzen sich an Stellen des Kessels ab, an denen absichtlich das W. möglichst vor Bewegung geschützt ist.

Einer der bekanntesten Apparate dieser Art ist der sogen. Kesselreinigungsapparat von Dervaux; derselbe setzt allerdings die Anwendung von Na_2CO_3 und NaOH innerhalb des Kessels voraus, um alles damit Fällbare aus dem W. abzuscheiden (s. oben). Die Wirkung des Apparates an und für sich ist aber rein mechanisch. Der entstandene Schlamm bleibt im Kesselwasser zunächst schwebend, weil durch das Kochen seine Ablagerung verhindert wird.

Der Apparat (Fig. 15) besteht aus dem mit einem Rippenkörper versehenen Schlammsammler *A*, dem Saugrohr *B*, dem Rückfallrohr *C* und dem Schlammabflussrohr. Mittels *B* und *C* kann er mit jedem Kessel verbunden werden, derart, dass *A* über dem Kessel zu stehen kommt. Die Mündung des Saugrohres *B* befindet sich an der Stelle,

an welcher sich erfahrungsgemäss der meiste Schlamm ablagert, und ist ausserhalb des Kessels mit einem Dampfumhüllungsrohr umgeben, um Abkühlung zu verhindern. Das Rückfallrohr *C* mündet an einer kühleren Stelle im Kesselwasser. Ist der Kessel im Betriebe, so findet ein sehr starker Umlauf des W. durch den Apparat statt, da das heissere W. in *B* nach oben steigt, das kältere in *C* nach unten sinkt. Der Schlamm wird nach *A* übergerissen, setzt sich ab und kann durch das Abflussrohr entfernt werden. Im Rohre *B* befindet sich ein Schlitz *D*; dieser hat den Zweck, in Folge des Schwankens des Wasserstandes zuweilen den Umlauf zu unterbrechen, damit sich der Schlamm in *A* ruhig absetzen kann. Ausserdem vermittelt er die Entfernung der auf der Oberfläche des W. schwimmenden Schlammtheile (Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Ingen. **1890**. 983).

Destillirtes Wasser.

Vollkommen reines W., dessen Anwendung für gewisse technische Zwecke unerlässlich ist, wird durch Dest. unter Anwendung verschiedener Vorsichtsmassregeln erhalten. Möglichst reines, namentlich farb- und geruchloses W. wird in einer kupfernen Blase zum Sieden erh. und der Dampf durch ein in kaltem W. liegendes, möglichst enges Kühlrohr (Schlangenrohr) verdichtet. Fig. 16 zeigt einen klei-

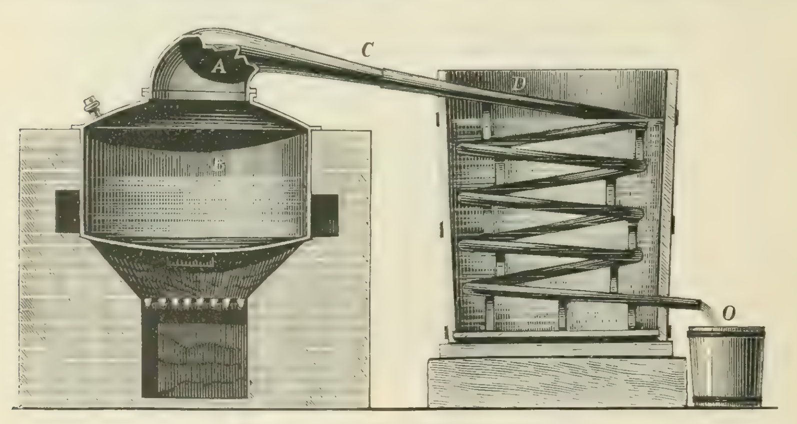


Fig. 16. **Einfacher Destillirapparat.**

neren, einfachen Destillirapparat. *B* ist die kupferne Blase, *AC* der Helm, *D* das Schlangenrohr, beide meist und am besten aus reinem Zinn. Das W. des Kühlfasses muss in dem Masse, als es sich erwärmt, durch kaltes ersetzt werden, welches am Boden in das Kühlfass eintritt und oben heiss ausfliesst. Statt der Kühlschlange wendet man zuweilen auch andere Vorrichtungen an. Stürmisches Kochen muss vermieden werden, damit nicht mechanisch Wassertheilchen vom Dampfe mitgerissen werden.

Das bei der Dest. zuerst übergehende W. wird beseitigt, so lange dasselbe durch Bleiessig noch getrübt wird, also noch CO_2 resp. $(NH_4)_2CO_3$ enthält. Enthält das zu destillirende W. $MgCl_2$, so lassen sich in dem Destillate durch $AgNO_3$ Spuren von Cl nachweisen. Ein Zusatz von $Ca(OH)_2$ vor der Dest. verhindert diese Verunreinigung; das zuerst über-

gehende W. enthält dann zwar keine CO_2, aber alles NH_3, welches vorhanden war, und muss deshalb ebenfalls verworfen werden. Nachdem etwa drei Viertel des W. übergegangen sind, unterbricht man die Dest., weil sich sonst die vorhandenen organischen Stoffe und einige Salze, z. B. $MgCl_2$, zersetzen und ein unreines Destillat liefern würden.

Nach Stas setzt man von einer konz. Lsg. von mangansaurem Kali 4 bis 5 % dem W. zu und lässt dasselbe 24 Stunden stehen;

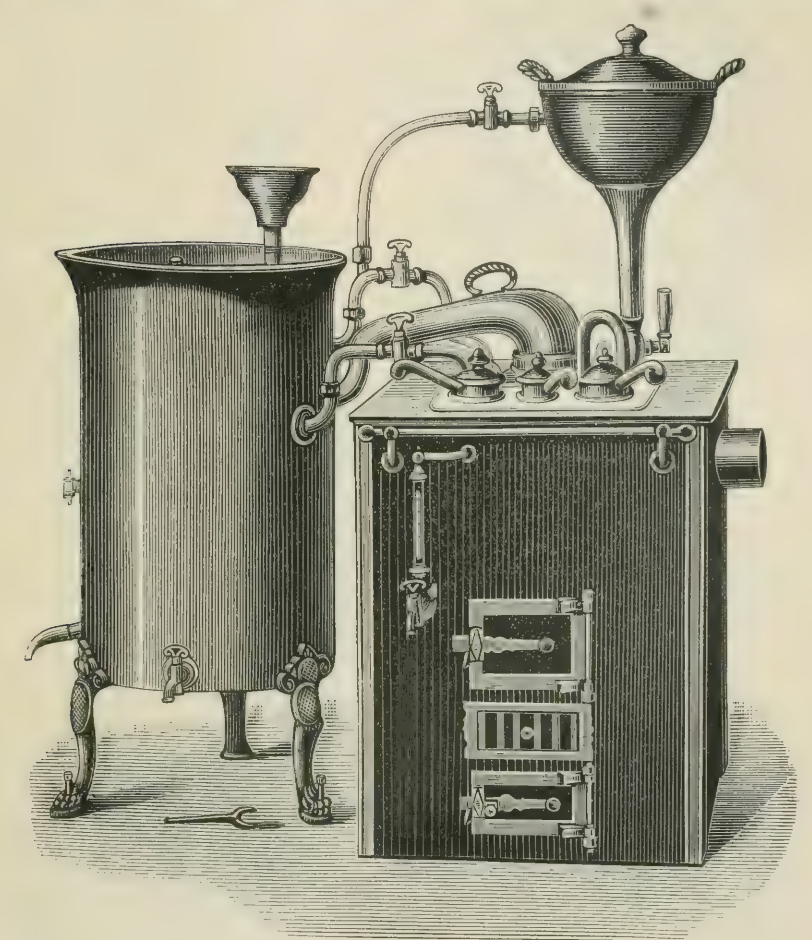


Fig. 17. Beindorff'scher Apparat.

1 bis 2 l der Manganatlsg. giesst man in die Blase nebst einem gleichen Volum hinreichend starker Kalilauge, um das Salz in der verd. Lsg. längere Zeit vor Zersetzung durch die Wärme zu schützen. Dann wird die Blase zu acht Zehnteln mit dem W. beschickt. Nach eingetretenem Kochen muss das Feuer gemässigt werden, um ein Uebersteigen der im Anfange stark schäumenden Flüssigkeit zu verhüten; später kann man dieselbe in ruhigem Kochen erhalten. Wenn ungefähr der zwanzigste Theil übergegangen ist, dest. ein von organischen Stoffen freies W. über; frei von unorganischen Substanzen ist es nur dann, wenn der

Helm mit Diaphragmen versehen ist, welche die beim Kochen mitgerissenen Wassertheilchen zurückhalten. Dest. W. muss klar, farblos und geruchlos sein, frei von jedem Beigeschmack, und darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Jedes auch noch so sorgfältig dest. W. zeigt frisch bereitet den

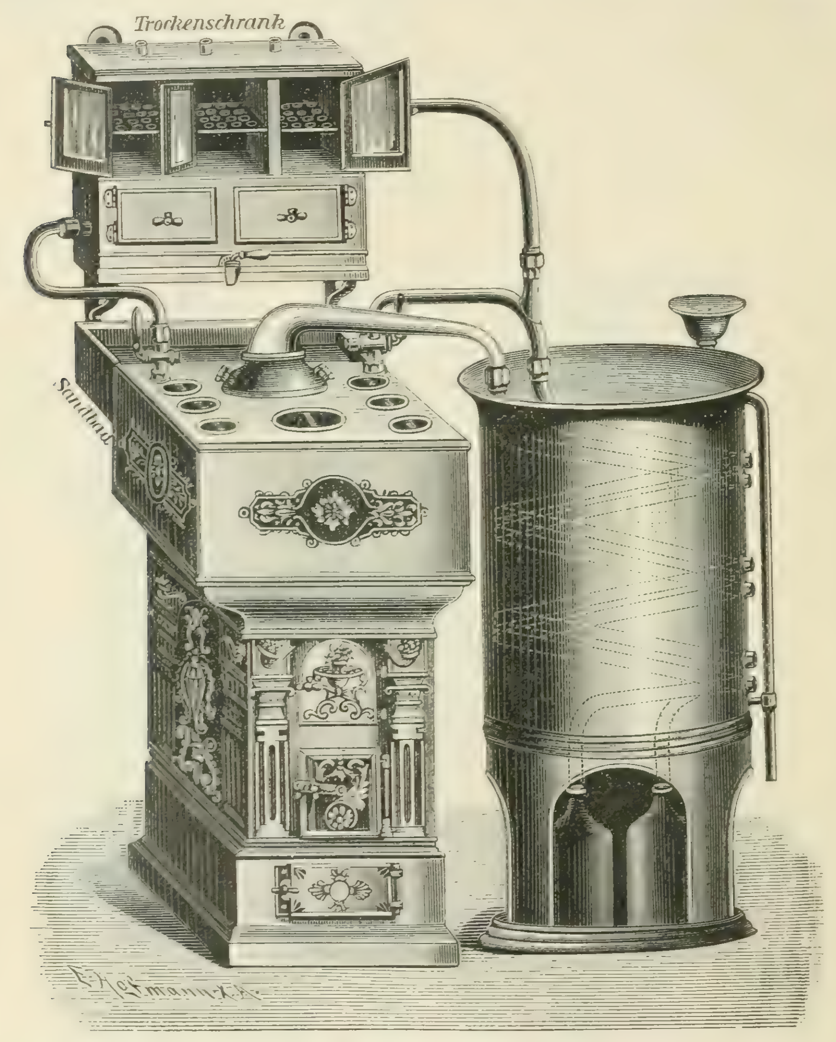


Fig. 18. Beindorff'scher Apparat.

sogen. Blasengeruch und Geschmack, den es bei längerem Stehen an der Luft oder beim Filtriren durch frisch ausgeglühte Holzkohle verliert.

In kleineren Betrieben, wie chemischen und pharmazeutischen Laboratorien, benutzt man meist den mehr oder weniger modifizirten, ursprünglich Beindorff'schen Dampfapparat, der neben der Dest. noch die Benutzung des Dampfes zum Erhitzen von Destillirblasen, Infusionsbüchsen, Abdampfschalen, Sandbädern und Trockenschränken

ermöglicht. Apparate dieser Art zeigen Fig. 17 und 18. Für Gewinnung grösserer Mengen dest. W. in Fabriken etc. sind Apparate von ziemlicher Grösse in Gebrauch, die theils direkt geheizt werden, theils mit einem Dampfkessel in Verbindung stehen und bis 1000 l und mehr täglich liefern können.

Fig. 19 zeigt einen Destillirapparat, der hauptsächlich zur Gewinnung von absolut reinem, dest. W. dient. Blase *a* wird durch Oeffnen der Wasserhähne *b* und *c* zu drei Vierteln ihres Inhalts gefüllt. Als-

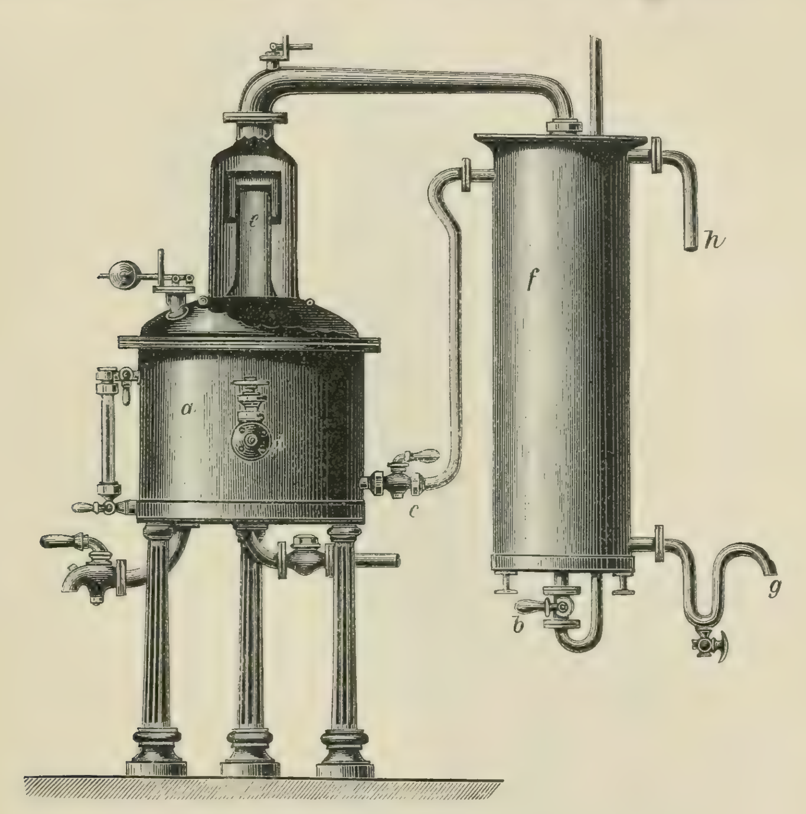


Fig. 19. Destillirapparat zur Gewinnung von sehr reinem Wasser.

dann wird das Dampfventil *d* geöffnet, welches mit einem Dampfentwickler verbunden ist. Durch eine in der Blase vorhandene, vielfach gewundene Dampfschlange wird das W. sehr rasch zum Sieden gebracht. Die Dämpfe gehen durch den Dom *e*, in welchem mechanisch mitgerissene Verunreinigungen zurückgehalten werden, in den Kühler *f*. Bei *g* fliesst das reine W. ab. Der Vorlauf ist unbrauchbar. Durch das Rohr *h* fliesst das Kühlwasser mit einer T. von 90 bis 95° ab.

Der in Fig. 20 dargestellte Apparat liefert nur ein technisches dest. W. Aus einem Dampfentwickler strömt der Dampf direkt in den Rektifikator, der aus einem Glockensystem *x* und einem Filter aus plastischer Kohle besteht, und geht von da in den Kühler (Abbildungen und Beschreibung von Herrn W. Bitter in Bielefeld erhalten).

Destillation des Meerwassers. Die Versorgung der Seeschiffe mit trinkbarem W. ist eine sehr schwierige Aufgabe, da grosse Mengen desselben gebraucht werden und in frischem W. nach kurzer Zeit sich Fäulnissorganismen entwickeln, umsomehr, je mehr organische Bestandtheile das W. von vornherein enthielt. Ein von diesen freies W. in genügender Menge für längere Seereisen zu beschaffen, ist in den meisten Fällen so gut wie unausführbar, schon wegen der Kosten. Die Aufbewahrung des mitgenommenen W. erfolgt in eisernen Cisternen

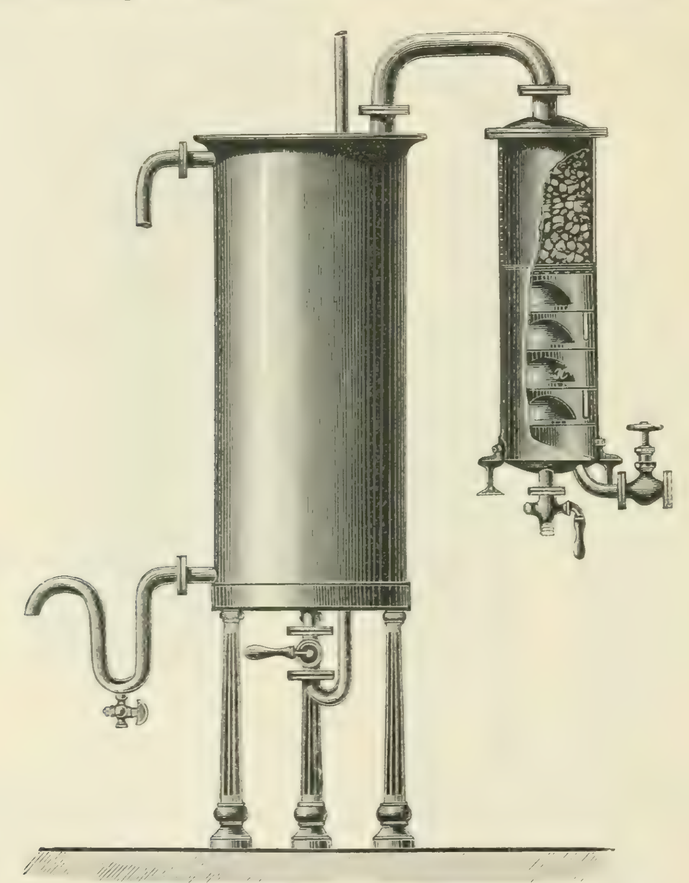


Fig. 20. Destillirapparat zur Gewinnung von technisch reinem Wasser.

oder hölzernen Fässern. Ersteres ist vorzuziehen, weil das Holz an und für sich schon ein Fäulnisserreger ist und die Fässer sich weniger sicher reinigen lassen, selbst nicht durch Behandlung mit Dampf. Fe dagegen wirkt konservirend (D. **128**. 319; **196**. 171).

Vielfach wendet man auf Schiffen Destillirvorrichtungen an. Man hat dieselben so zu konstruiren gesucht, dass sie möglichst wenig Raum einnehmen, wenig Heizmaterial bedürfen und dass die erzeugte Wärme nützlich verwendet werden kann, z. B. in der Schiffsküche. Die Verwendung des Kondenswassers auf Dampfschiffen ist unmöglich wegen des ekelhaften Geruches und Geschmackes desselben, den die Schmier-

fette der Kolben verursachen. Da auch reinstes dest. W. unschmackhaft ist, sind die meisten Destillirapparate darauf eingerichtet, dasselbe mit Luft zu sättigen. Die Schiffe der deutschen Kriegsmarine sind mit Destillirapparaten versehen, die in drei verschiedenen Grössen

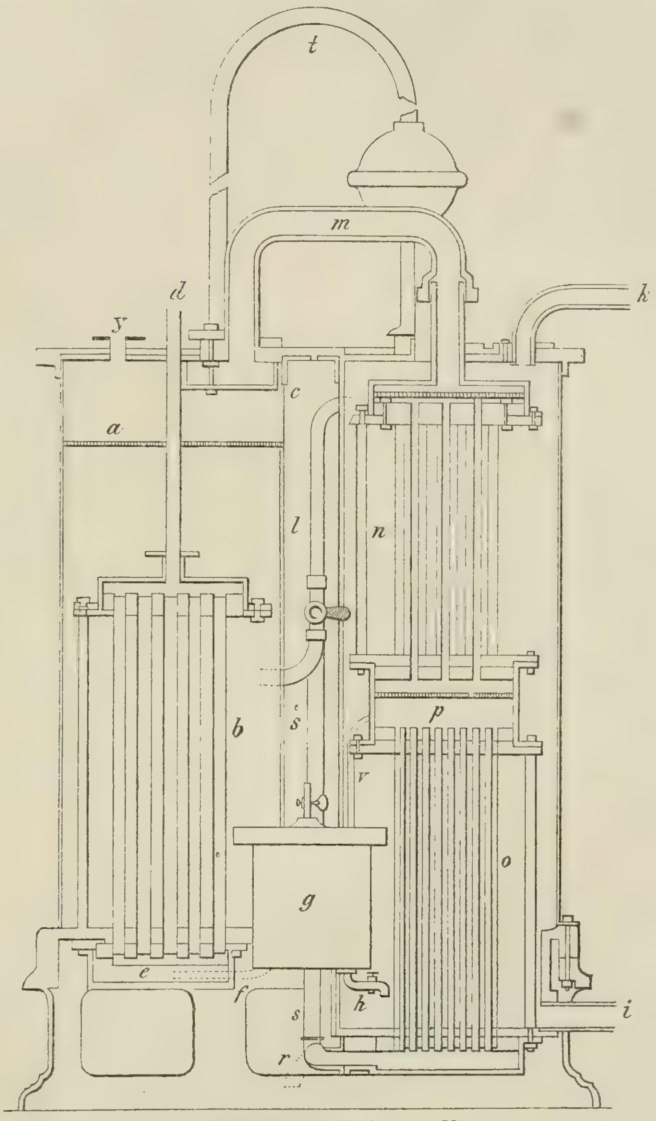


Fig. 21. Apparat zur Destillation von Meerwasser.

angefertigt werden, je nach der Grösse der Schiffe. Die grössten liefern 5000, die mittleren 2400 und die kleinen 1250 l in 24 Stunden. Ein solcher Apparat (Fig. 21) besteht aus zwei 0,4 m weiten Cylindern *A* und *B*. Der in einem besonderen Kessel erzeugte Heizdampf tritt durch das Rohr *d* in das von dem zu destillirenden W. umgebene Rohrnetz *b*

des Cylinders *A*. Das Kondenswasser sammelt sich in dem Behälter *e* und fliesst von hier nach entsprechender Zurückhaltung des Dampfes in das Gefäss *g*, aus welchem es, wenn es heiss gebraucht werden soll, durch einen Hahn *h* abgelassen wird, während das übrige durch das Rohr *v* zum Kühler *o* fliesst. Der Stand des zu destillirenden W., welches, im Kühlgefäss *B* vorgewärmt, durch Rohr *l* zufliesst, wird so geregelt, dass der gebildete Dampf zur Abscheidung des etwa mitgerissenen Seewassers zunächst durch die kupferne Siebplatte *a* streichen, dann gegen die Platte *c* stossen muss, bevor er durch Rohr *m* in den Röhrenkühler *n* gelangt. Das hier verdichtete W. fliesst zur weiteren Kühlung zusammen mit dem durch *v* zugeführten Kondenswasser von *p* aus durch Kühler *o*, um entweder aus *r* direkt abgelassen oder durch *s* zu einem mit Thierkohle gefüllten Filter geleitet zu werden. Das Kühlwasser tritt durch *i* ein und fliesst durch *k* wieder ab, nachdem der zur Dest. erforderliche Theil durch ein Rohr abgeleitet wurde. Die aus dem Kühlwasser entweichende Luft wird durch Rohr *t* in den Dampfraum des Destillirapparates und in das Destillat geleitet, um dasselbe wohlschmeckender zu machen. Durch den Rohransatz *y* lässt man ausserdem den Retourdampf der Dampfpumpe eintreten, um auch diesen für die Wiedergewinnung auszunutzen (Muspratt, Techn. Chem. III. Aufl., 7. 517).

Pamphlett verdampft das Seewasser unter vermindertem Drucke; als Wärmequelle benutzt er Kesseldampf oder den Abdampf der auch auf Segelschiffen immer vorhandenen Kraftmaschinen. Der Verdampfer ist ein ringförmiger Röhrenkessel, in dessen offenem Mittelraume der Röhrenkondensator angebracht ist. Das Destillat wird unter gleichzeitigem Kühlen und Einblasen von Luft filtr. (D.R.P. Nr. 47219, 1888).

Einen ähnlichen Apparat liess sich H. Ferguson patentiren. Eine Verbesserung besteht darin, dass er den Dampf trocken in den Kondensator leitet, weil anderenfalls das W. weniger gut schmeckt (D.R.P. Nr. 53397. 1889).

Einen Apparat, der den oben abgebildeten und beschriebenen ähnelt, konstruirte A. Normandy (Engl. Pat.; Zeitschr. f. ang. Ch. **1892**. 125).

Wasserversorgung.

Lange Zeit besassen die ältesten Völker nur Quellen und Cisternen. Kunstvoll gegrabene und ausgemauerte Brunnen hatten zuerst die Aegypter, auch die Hebräer verwendeten grosse Sorgfalt darauf. Die Griechen lernten die Brunnen durch ihren Verkehr mit dem Oriente kennen, nachdem sie lange Zeit gleichfalls nur Quellen und Cisternen benutzt hatten. Die Römer behalfen sich lange Zeit mit Cisternen, Ziehbrunnen und schlechtem Tiberwasser. Mit dem Wachsen ihrer Macht stiegen ihre Bedürfnisse und gaben Veranlassung zur Entstehung der berühmten Wasserleitungen, der Aquädukte. Dagegen waren die nördlichen Völker in Germanien, Gallien, Britannien etc. bei ihrem Reichthume an Quellen weniger auf das Graben künstlicher, als auf die Erhaltung und Benutzung natürlicher Wasserzuflüsse angewiesen.

Die Römer erkannten die Herbeischaffung besten Quellwassers von Staatswegen als unerlässlich an. Mehrere der Aquädukte in Rom führten das W. 15 bis 30 Stunden weit herbei, in bedeckten steinernen Rinnen, über Thäler und Abgründe hinweg oder durch Berge hindurch. Der erste römische Aquädukt, die Aqua Appia, wurde 305 v. Chr. gebaut, sehr viele folgten darauf. Die drei, welche heute von den Dutzenden anderer noch in Thätigkeit sind, genügen, um ganz Rom mit Ueberfluss an Wasser zu versehen. Daraus ist zu ersehen, welch' kolossale Wassermengen den alten Römern zu Gebote standen. Alle halbwegs kultivirten

Völker des Alterthums erbauten Wasserleitungen, weil sie die Mängel und Nachtheile jeder anderen Wasserversorgung, wie durch Cisternen und Brunnen, zu würdigen wussten. Mit dem Verfalle von Wissenschaft und Kunst verfielen auch die Wasserleitungen. Die Menschen drängten sich in enge Städte zusammen, mit engen, schmutzigen Gassen und hohen Mauern, und je mehr befestigte Städte, Burgen und Schlösser gebaut wurden, um so höher stieg wieder die Kunst des Brunnengrabens. Jahrhunderte lang, bis in unsere Tage hinein, hatte jedes Haus seinen Brunnen auf dem engen Hofe, oft in grosser Nähe der Düngerstätte. Ueber die durchschnittliche Beschaffenheit dieses Brunnenwassers ist kein Wort zu verlieren. Neben den gegrabenen Brunnen waren den Alten auch die erbohrten, unsere sogen. artesischen, nicht unbekannt, wenn auch nicht in so vollkommener Ausführung. Olympiodorus erwähnt solche in Aegypten von 500 Ellen Tiefe. In China sollen sich Tausende seit sehr alter Zeit befinden. In Europa sollen die ersten erbohrten Brunnen in der Grafschaft Artois angelegt worden sein, woher die Bezeichnung puits artésiens. Der im Karthäuserkloster zu Lillers, Departement Pas de Calais, soll seit 1126 bestehen. Im 17. und 18. Jahrhundert wurden hier und da in Deutschland, Italien, Frankreich und England artesische Brunnen gebohrt, meist um Soolen zu erlangen. Den rechten Anstoss dazu gaben aber erst die von der Soc. d'encourag. de l'ind. nat. und von der Soc. centr. d'agric. in Frankreich ausgesetzten Preise für Auffindung von süssem W. in wasserarmen Gegenden. Seit sehr langen Jahren machte sich wieder die Bestrebung geltend, die Brunnen in Städten abzuschaffen und Wasserleitungen anzulegen. Wo Terrainverhältnisse es gestatteten, wurden vorhandene Quellen gefasst und das W. durch Röhrenleitungen in die Städte auf öffentliche Plätze, wohl auch in die Höfe der Häuser, geführt. Wo fliessende Quellen fehlten, behalf man sich mit Pumpwerken, die das Grundwasser in die Leitungen hoben, oder benutzte Flusswasser. Der Neuzeit genügen diese Einrichtungen nicht mehr; nicht nur jedes Haus, sondern jede Wohnung, jede Fabrik etc. soll einen mehr als genügenden Zufluss an gutem W. haben und auf allen Strassen sollen für gemeinnützige Zwecke leicht zugängliche Wasseranlagen (Hydranten u. dergl.) vorhanden sein.

Cisternen sind gemauerte, zementirte, in Stein ausgehauene oder hölzerne Behälter von verschiedenstem Umfange, zum Sammeln und Aufbewahren des Regenwassers in wasserarmen Gegenden, besonders in den Ländern der heissen Zone. Dort müssen sie tief in der Erde angelegt werden, um das W. kühl zu halten. Regenwasser hat weder einen angenehmen und erfrischenden Geschmack, noch ist es im Sommer kühl. Bei der unvermeidlichen längeren Aufbewahrung geht es leicht in Fäulniss über, da der Regen alles aufnimmt, was gerade in der Luft ist, Staub, Organismen etc. Filtration desselben vor dem Genusse ist unerlässlich. Die öffentlichen Cisternen Venedigs bestehen aus tiefen, mit Thon ausgekleideten und mit Kies gefüllten Gruben. Letzterer dient als Filtrirmasse. Grosse und schöne Cisternen findet man in Konstantinopel, Bajä und Alexandrien.

Brunnen sind im Allgemeinen natürliche Quellen, die mit einer Einfassung versehen sind, in welcher sich das W. ansammeln soll und woraus geschöpft wird. Wo natürliche Quellen fehlen, sucht man das Grundwasser zu erlangen, indem man ein Loch gräbt, dessen Sohle tiefer liegt als der tiefste Stand des Grundwassers: gegrabene Brunnen. Bisweilen ist der Zufluss so stark, dass ein dauerndes Ueberfliessen stattfindet: fliessende Brunnen.

Befindet sich das Grundwasser zwischen zwei undurchdringlichen Schichten und in Folge muldenförmiger Krümmung derselben unter starkem Drucke, so bricht es beim Anbohren der oberen Schicht als Springquell hervor und bildet einen sogen. artesischen Brunnen. Je nach der Gebirgsformation springt der Quell zu verschiedener Höhe, entweder dauernd oder periodisch. Oft muss das W. durch Pumpen

gehoben werden, falls der Druck nicht genügt, es bis zur Oberfläche zu treiben. Entsprechend der Tiefe des Grundwassers sind derartige Bohrlöcher artesischer Brunnen zuweilen sehr lang, so der berühmte zu Grenelle in Paris 548 m, einer zu Mondorf 730 m. Das W. artesischer Brunnen unterscheidet sich von demjenigen anderer Herkunft durch völlige Abwesenheit von HNO_3, geringe Spuren H_2SO_4 und HCl, meist grosse Mengen Na_2O (theilweise als Na_2CO_3) und durch sehr wenig organische Substanz. Auch enthält es, solange es mit der Atmosphäre nicht in Berührung gekommen ist, keinen O. Sowohl das W. des Brunnens von Grenelle als das einiger anderer, die nur zwischen 5 und 140 m tief sind, zeigte sich völlig frei von O (Gérardin, L. J. **1874**. 182; D. 213. 539). Die im Boden enthaltenen organischen Stoffe, sowie Eisen- und Manganoxydulsalze verbrauchen denselben.

Bezüglich der gegrabenen Brunnen unterscheidet man Flach- und Tiefbrunnen. In wasserreichen Ebenen braucht man meist nur wenige Meter tief zu graben, um Grundwasser zu erreichen, während auf Abhängen und Gebirgen das Gestein oft bis zu beträchtlicher Tiefe entfernt werden muss. Der bekannte Tiefbrunnen auf dem Königstein ist 200 m tief.

Das Eindringen von Tagewasser in die Brunnen ist wegen dessen schlechtere Beschaffenheit zu vermeiden; in dichtem Gestein ist solches Eindringen überhaupt nicht zu besorgen; in lockerem Boden muss dagegen der Brunnen im oberen Theile sorgfältig ausgemauert oder sonstwie wasserdicht hergestellt werden. Die Nähe von Düngerstätten und Abortgruben ist auch bei bester Ausmauerung bedenklich.

Das W. aus 17 Brunnen der Stadt Klosterneuburg wurde 1892 untersucht. Beistehende Tabelle enthält die Minimal- und Maximalzahlen. Interessant ist ein Vergleich mit dem Leitungswasser verschiedener Städte, S. 59.

Organische Substanz ($KMnO_4$)	0,7 mg	bis	27,9 mg
N_2O_5	2,0 „	„	389,0 „
N_2O_3	0 „	„	viel „
NH_3	0 „	„	viel „
Cl	5,0 „	„	140,0 „
SO_3	15,0 „	„	79,0 „
CaO	118,0 „	„	272,0 „
MgO	29,0 „	„	121,0 „

ausserdem 32 bis 1394 „trockene“ und 0 bis 124 „verflüssigende“ Spaltpilze (W. Seiffert, Z. Nahr. **1892**. 249).

Cisternen und Brunnen entsprechen den hygienischen Anforderungen der Neuzeit im Allgemeinen nicht und kommen nur zur Wasserversorgung einzelner oder weniger Grundstücke in Betracht. Cisternen sind stets nur Nothbehelf, während Brunnen in einzelnen Fällen dauernd ein vorzügliches W. in beschränkten Mengen liefern können, womit aber der Allgemeinheit wenig genutzt wird.

Aehnlich den im alten Rom herrschenden Prinzipien ist heute das Bestreben zur Geltung gelangt, ganze Städte mit einem gleichmässig guten W. zu versehen, dasselbe in jedes Haus und in jede Wohnung zu führen. Dazu dienen die grossen Wasserwerke. Bei Anlage derselben kommt eine grosse Anzahl verschiedener Bedingungen in Frage,

Zusammensetzung von Leitungswasser.

Ort	Art des Wassers	Geologische Beschaffenheit des Quellengebietes	Ergebniss der Wasseruntersuchung. Milligramm im Liter: Abdampfrückstand bei 110°	Glühverlust	Kalk	Chlor	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salpetrige Säure	Ammoniak	Organisch
Aachen . . .	Grundwasser	Kohlenkalk	304	72	102	10,7	17	0	0	0	0,3
Altona	Flusswasser (filtrirt)	(Elbe)	324	98	76	65,7	56	0	0	Spur	14,6
Apolda . . .	Quellwasser	Muschelkalk	512	128	122	17,7	11	6	0	0	2,1
Augsburg . .	Grundwasser	Sandiger Kies Lechthal	256	48	109	Spur	ger.	3	0	0	2,7
Bamberg . .	Grundwasser	Regnitzgebiet, Keupersandstein	297	36	82	12,4	35	5	0	0	3,2
Barmen . . .	Grundwasser	Ruhrthal	127	10	38	17,7	23	2	0	Spur	2,2
Berlin:											
Stralauer Thor . . .	Flusswasser (filtrirt)	(Spree)	140	32	51	17,7	14	0	0	Spur	27,7
Station III .	Seewasser	(Tegelersee)	196	50	68	16	ger.	0	0	0	17,7
Bochum . . .	Grundwasser	Ruhrthal	265	32	33	17,7	24	2	0	Spur	5,6
Bonn	Grundwasser	Diluvium des Rheinthales	445	65	124	53,2	41	6	0	0	2,9
Braunschweig	Flusswasser (filtrirt)	(Oker)	314	76	94	44,4	59	2	0	0	8,6
Bremen . . .	Flusswasser (filtrirt)	(Weser)	362	80	82	46,1	64	0	0	0	8,8
Bremerhaven	Grundwasser	Geestrücken	264	68	89	31,9	Spur	4	0	Spur	8,6
Breslau . . .	Flusswasser (filtrirt)	(Oder)	112	26	29	10,6	17	0	0	Spur	12,6
Cannstatt . .	Quellwasser	Neckarthal, Kies	544	122	179	31,9	97	3	0	0	1,9
Charlottenburg:		Brunnen unter Sand- und Thonschichten									
Teufelssee .	Grundwasser		224	25	86	33,7	Spur	0	0	Spur	8,0
Wannsee . .	Grundwasser		183	26	65	10,6	Spur	0	0	0	5,1
Chemnitz . .	Gemischtes Quell-, Grund- und natürlich filtrirtes Flusswasser	Thonschiefer	92	20	14	17,7	Spur	6	0	0	5,1
Coblenz . . .	Grundwasser	Rheinkies	236	34	82	12,4	29	0	0	Spur	2,9
Colmar i/E. .	Flusswasser	Logelbach, Granit	46	10	10	Spur	Spur	0	0	Spur	5,5
„ neue Leitung . .	Grundwasser	Rheinebene mit Wasserzufluss aus Vogesen und Jura	218	44	82	8,9	Spur	2	0	0	1,7
Danzig:		B. Prangenau Alluvial und Diluvial bei Pelonken									
Stadtleitung	Quellwasser		334	56	123	8,9	34	0	0	0	6,7
Vorstadtleitung . .	Quellwasser		458	82	159	10,6	99	3	0	Spur	5,3
Darmstadt . .	Grundwasser	Rheinthal	211	14	82	8,9	Spur	0	0	0	1,2
Dresden . . .	Grundwasser	Elbethal, Kies mit Granituntergrund	134	32	27	8,9	Spur	0	0	0	6,7

Zusammensetzung von Leitungswasser.

Ort	Art des Wassers	Geologische Beschaffenheit des Quellengebietes	Ergebniss der Wasseruntersuchung — Milligramm im Liter								
			Abdampfrückstand bei 110°	Glühverlust	Kalk	Chlor	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salpetrige Säure	Ammoniak	Organisch
Düsseldorf	Grundwasser	Rheinthal	234	60	78	16	33	3	0	0	0,4
Duisburg	Grundwasser	Kies- u. Sandbänke aus Ruhr- und Rheinkies	158	32	44	53,2	Spur	3	0	0	1,1
Eisenach	Quellwasser	—	376	50	124	10,6	109	0	0	0	2,9
Elberfeld	Grundwasser	Rheinthal	218	56	74	16	77	0	0	0	0,8
Essen	—	—	174	24	46	21,3	30	2	0	0	1,4
Frankfurt am Main:	Quell- und Grundwasser gemischt	Quellwasser, Basalt und Sandstein, Grundwasser, Kies und Sand, Mainthal	68	20	5	Spur	0	0	0	0	0,8
Frankfurt a. O.:											
Grundwasser	Grundwasser	Diluvialsand	297	58	88	15,9	35	0	Spur	Spur	11,8
Oderwasser	Flusswasser (filtrirt)	(Oder)	157	84	36	8,9	14	0	0	Spur	27,3
Freiburg i/B.	Grundwasser	Diluvium der Dreisam	68	24	6	Spur	9	0	0	0	1,1
Fürth	Grundwasser	Keuper	226	72	54	12,4	15	13	0	0	1,2
Giessen	Quellwasser	Basalt u. Sand	240	34	44	12,4	10	10	0	0	0
Göttingen	Quellwasser	Muschelkalk	829	84	229	14,2	282	6	0	0	1,6
Greiz	Quellwasser	Thonschiefer	126	28	40	10,6	Spur	10	0	0	2,4
Halberstadt	Grundwasser	Thal der Tintelenne	395	36	127	24,8	73	13	0	0	2,9
Halle	Grundwasser	Thon u. Kies im Saale- u. Elsterthal	612	28	152	61,4	152	2	0	Spur	4,5
Hannover	Grundwasser	Kiesbett des Leinethals	570	102	198	76,3	113	2	0	0	1,7
Heidelberg	Quellwasser	Buntsandstein	46	10	6	Spur	0	0	0	0	0,5
Heilbronn	Quellwasser	Muschelkalk	370	44	127	8,8	13	17	0	0	1,6
Homburg	Quellwasser	Quarzit, Thonschiefer	52	10	14	Spur	0	0	0	0	3,5
Iserlohn	Quellwasser	Lenneschiefer u. Kalk	100	14	33	8,8	0	0	Spur	0	0,9
Karlsruhe	Grundwasser	Rheinthal	361	66	93	14,2	23	0	0	0	4,7
Kiel	Grundwasser	Kiesschichten im Korallensande	362	86	120	24,8	Spur	0	0	0	6,9
Königsberg	Teichwasser	—	128	28	50	7,1	Spur	0	0	Spur	24,2
Leipzig	Grundwasser	Mulde- und Pleissethal	155	35	42	12,4	25	3	0	0	2,4
Magdeburg	Mischwasser Filtrirtes Flusswasser	(Elbe)	294	58	48	5,9	Spur	Spur	0	Spur	16,0
Mainz	Grundwasser	Mainzer Becken, Corbiculaschicht	422	84	112	17,7	38	9	0	0	1,5

Zusammensetzung von Leitungswasser.

Ort	Art des Wassers	Geologische Beschaffenheit des Quellengebietes	Ergebniss der Wasseruntersuchung								
			Milligramm im Liter								
			Abdampfrückstand bei 110°	Glühverlust	Kalk	Chlor	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salpetrige Säure	Ammoniak	Organisch
Mannheim . .	Grundwasser	Kies des Rheinthals	230	34	82	8,8	24	0	0	0	3,0
München . .	Quellwasser	Quartärgebirge auf Süsswassermolasse	278	40	117	5,2	Spur	0	0	0	2,5
Neisse	Grundwasser	—	192	22	33	7,1	23	0	0	0	4,7
Nürnberg . .	Quellwasser	Keupersand	140	14	54	Spur	8	2	0	0	1,5
Oberhausen .	Flusswasser mit natürlicher Filtration	Ruhr	330	80	67	67,5	84	5	0	Spur	4,1
Offenbach . .	Quellwasser	—	112	26	18	8,9	9	5	0	0	6,8
Offenburg . .	Grundwasser	Rheinthal	220	34	65	21,3	9	12	0	0	1,0
Plauen:											
Messbach L.	Quell- und	I. Devon in Alluvialkiesschichten	172	28	42	5,3	Spur	0	0	Spur	4,6
Syrau L. . .	Grundwasser	II. Kulmschiefer und Sandstein	92	12	19	8,9	0	0	0	Spur	9,0
Plötzensee. .	Grundwasser	—	300	68	87	21,3	27	8	Spur	0	22,5
Posen	Flusswasser (filtrirt)	(Warthe)	190	46	67	7,1	9	0	0	0	28,5
Quedlinburg.	Grundwasser	Kiesablagerungen der Bode	328	78	97	14,2	62	1	0	0	1,2
Ratibor . . .	Flusswasser (filtrirt)	(Oder)	140	40	37	14,2	14	0	0	Spur	21,9
Regensburg .	Quellwasser	Jurakalk	242	24	101	8,9	4	3	0	Spur	5,1
Remscheid .	Grundwasser	Lenneschiefer, Ober-Devon, Thonschiefer, Grauwacke, Sandstein	42	8	8	5,3	Spur	0	0	0	4,3
Rudolstadt .	Grundwasser	Kiesgeröll auf Sandstein	168	20	52	7,1	31	0	0	0	4,3
Siegburg . .	Grundwasser	Kiesschichten d. Siegthales	80	23	10	8,9	Spur	0	0	0	2,1
Stade	Grundwasser	Kiesschichten	192	30	59	19,5	58	0	0	Spur	2,7
Steele	Flusswasser (filtrirt)	(Ruhr)	182	26	44	28,4	46	0	0	0	2,9
Stettin	Flusswasser (filtrirt)	(Oder)	218	64	52	17,6	24	0	0	Spur	21,2
Stuttgart:											
Trinkwasser	Quellwasser	Keuper u. Jura	426	52	155	10,7	34	15	0	0	1,6
Neckarwasser	Flusswasser (filtrirt)	(Neckar)	314	58	124	8,9	44	5	Spur	0	5,7
Seewasser .	Sammelteiche	Keuper u. Jura	154	38	49	Spur	Spur	0	0	0	12,1
Wiesbaden .	Quellwasser	Vor-Devon	82	14	33	7,1	4	0	0	0	1,6
Witten. . . .	Grundwasser	Ruhrthal	142	34	33	19,5	20	0	0	0	0,9
Würzburg:											
Zell	Quellwasser	Zellendolomit u. Anhydrit	920	132	317	10,6	331	9	0	0	1,1
Stadt	Quellwasser	Zellendolomit u. Anhydrit	782	182	227	16,0	211	10	0	0	1,1

wie die Beschaffung des W., seine Menge, Beschaffenheit, etwaige Reinigung, beste Art der Vertheilung etc. Der Hauptzweck eines Wasserwerks muss aber immer der bleiben, den Konsumenten ein wirklich gutes W. zu liefern. Die kostspieligste Anlage ist werthlos, sobald dieselbe darauf beschränkt ist, z. B. schmutziges Flusswasser in die Häuser zu befördern, ohne selbst die Möglichkeit einer Reinigung zu bieten. Abgesehen von artesischen Brunnen, die in wenigen Fällen zur Wasserversorgung in grösserer Anzahl angelegt werden und bei geringer Tiefe meist ein vorzügliches Trinkwasser bieten (bei grösserer Tiefe würde die zu hohe T. seine Verwendung verbieten), kommen nur Gebirgsquellen, Fluss- und Grundwasser in Frage. Obgleich bestimmte Unterschiede zwischen den drei Wasserarten nicht existiren und jedes derselben als Trink- und Gebrauchswasser völlig tadellos sein kann, gibt man doch dem Quellwasser bei Anlage von Wasserwerken den Vorzug, falls man wählen kann, weil es meist eine niedrige T. und einen hohen Gehalt an freier CO_2 hat und dadurch wenigstens als Trinkwasser viel angenehmer ist. Die betreffende Quelle muss natürlich dauernd leistungsfähig sein, was völlig von ihrem Zuflusse abhängt. Solche Quellen, die Flüssen ihren Ursprung verdanken (siehe S. 23), liefern ganz bedeutende Mengen W., während manche so wasserarm sind, dass sie zuweilen für längere Zeit verschwinden; einige Gletscherquellen fliessen nur im Frühjahr und Sommer (Frühlingsquellen), die bekannte Quelle von Pfäffers von Mai bis September. Ergiebigkeit und Reinheit sind auch theilweise von der Einfassung abhängig, die am besten aus Mauerwerk in Schachtform hergestellt und durch Platten oder Gewölbe verschlossen wird, um das Eindringen von irgendwelchen Verunreinigungen möglichst zu verhüten. Gebirgsseen, welche nicht dem Verkehre dienen, sind Gebirgsquellen, deren Sammelbehälter sie bilden, gleichwerthig. Es ist bereits erwähnt, dass Fluss- und Grundwasser genau so gut sein können, wie Quellwasser; Gebirgsquellen stehen überhaupt nur in einigen Fällen zu Gebote und die meisten grossen Städte in Deutschland, England und Frankreich sind auf Fluss- und Grundwasser angewiesen und benutzen dasselbe auch ohne Nachtheil. Selbstverständlich darf nur W. aus einem reinen Flusse genommen oder muss dasselbe mindestens gut gereinigt werden. Welche entsetzlichen Folgen ein Missgriff in dieser Hinsicht haben kann, hat Hamburg im Jahre 1892 erfahren. Dass man in dieser Stadt darauf verzichten musste, die reinen Quellen des Harzes dorthin zu leiten (Wibel, Hamburg's Fluss- und Bodenwässer, Hamburg **1876**. 120; Samuelson, Filtration des Flusswassers in Hamburg, daselbst **1876**. 150), war sicher kein Grund, schmutziges und unfilt. Elbwasser zu gebrauchen.

Ein reiner Fluss bietet sicherlich einen guten Grundstock für ein Wasserwerk. Die Menge des erhältlichen W. und dessen Beschaffenheit sind leicht festzustellen; unerwünscht ist dabei nur die sehr wechselnde T. Im Sommer ist das W. meist so warm, dass es als erfrischendes Getränk nicht gelten kann; im Winter übermässig kalt. Ferner enthält jedes Flusswasser mancherlei Körper suspendirt, wie Thon oder Lehm, die starke Trübungen bewirken, Eier von Eingeweidewürmern, zahllose Trümmer von Wasserthieren und Pflanzen, Fasern, Haare u. s. w., die sich durch Filtration entfernen lassen und entfernt werden müssen, um das W. als Trinkwasser brauchbar zu machen

(vergl. Kubel-Tiemann-Gärtner, Wasseruntersuchung, Braunschweig 1889. 390 ff.).

Bei älteren Anlagen hat man die Filtration den Konsumenten überlassen (Hausfilter; peripherische Filtration). Dieses Verfahren ist nicht empfehlenswerth wegen der den Konsumenten entstehenden hohen Kosten; die Filtration sollte stets im Wasserwerk stattfinden (Zentralfiltration). Das W. unfiltrirt zu verwenden, ist auch bei einem an und für sich tadellosen W. bedenklich, da viele der suspendirten Stoffe gesundheitsschädlich sind. Bakterien kommen hier nicht in Frage, da sie durch keine Filter mit Sicherheit völlig beseitigt werden können. (Weiteres siehe unter Reinigung.)

Das Grundwasser kann unbedenklich zur Wasserversorgung verwendet werden, sobald mit Sicherheit festgestellt ist, dass es nicht durch Abgangsstoffe bewohnter Orte verunreinigt ist. Niemand wird daran denken, das Grundwasser unter oder bei einer Stadt zu gebrauchen; dagegen ist es völlig gleichgiltig, ob es unter bebautem Ackerboden steht, weil die lösl. Theile des Düngers nicht hinein gelangen (siehe Drainwasser). Vor dem Flusswasser hat es den Vorzug einer im Sommer und Winter nur wenig schwankenden T. Die Entstehung des Grundwassers ist im Grossen und Ganzen auf den Regen zurückzuführen, der durch den Boden sickert und sich auf undurchlässigen Schichten in der Tiefe allmählich ansammelt (siehe S. 23). Bei nicht horizontaler Lage dieser Schichten sammelt sich meist das Wasser aus einem ziemlich grossen Umkreise, daher kommt für seine Zusammensetzung nicht allein die Beschaffenheit des unmittelbar darüber stehenden Erdbodens in Betracht, sondern zuweilen die sehr entfernt gelegener Gegenden.

Das Grundwasser wird in Kanälen (Filtergängen, Filtergalerien) oder in siebartig gelochten Saugröhren aufgefangen und in Sammelbrunnen geleitet, aus denen es durch Maschinenkraft weiter befördert wird. Aus beistehender Tabelle ist die Beschaffenheit und Herkunft des Leitungswassers einer grossen Anzahl deutscher Städte zu ersehen. Die Analysen wurden Anfang 1889 im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt und von H. Bunte zusammengestellt. Die Zahlen unter „Organisch“ bedeuten $KMnO_4$ (Originalabdruck in W. J. 1890. 572).

Verhalten des Wassers gegen Bleiröhren. Die Wasserwerke führen das W. mittelst weiter gusseiserner, thönerner, zuweilen wohl auch noch hölzerner Röhren unterirdisch durch die Strassen bis an jedes Haus. Wenn auch ausser den genannten Materialen noch verschiedene andere, wie Glas, Guttapercha etc. (siehe Fischer, Chem. Techn. d. W., Braunschweig 1880. 311) verwendet, versucht und vorgeschlagen wurden, so kommen dabei doch mehr oder weniger technische Fragen in Betracht. Anders ist es mit den Leitungen innerhalb der Gebäude, welche schon seit den ältesten Zeiten aus Bleiröhren hergestellt wurden. Schon die Römer hatten bleierne Leitungen. Solange solche Röhren benutzt wurden, ist auch bekannt, dass dieselben nicht immer ohne Einfluss auf das W. sind. Wenn Pb zugleich mit Luft und W. in Berührung kommt, bildet sich ziemlich schnell $Pb(OH)_2$, das hinreichend in W. lösl. ist, um gesundheitsschädlich wirken zu können. Lufthaltig ist jedes W. Sehr weiches W. nimmt leicht viel

Pb auf; hartes weniger, besonders wenn es nur wenig freie CO_2 und wenig saure Karbonate enthält. Grössere Mengen dieser, auch der Chloride und Nitrate, befördern die Aufnahme von Pb. Am bedenklichsten sind organische Substanzen, weil dieselben NH_3 und HNO_2 bilden (Medlock, J. pr. 73. 277). An und für sich sind die Bleiröhren unbedenklich, und beim einfachen Durchfliessen wird nur sehr wenig Pb vom W. aufgenommen. Nur bei längerer Berührung (des Nachts) werden gefährliche Mengen gelöst. Die heutige Technik ist in den meisten Fällen im Stande, die Gefahr der Bleivergiftung zu verringern, indem das W. in den Wasserwerken einer geeigneten Behandlung unterzogen wird, falls es sehr lösend auf Pb wirkt (siehe C. Heyer, Ursache und Beseitigung des Pb-Angriffs durch Leitungswasser. Dessau 1888).

Eine Uebersicht über die, das Verhalten der verschiedenen Arten von Leitungsrohren gegen W. betreffenden Untersuchungen gab F. Fischer in D. 219. 454, 522.

Die chemische Untersuchung des Wassers

hat heute nicht mehr die Bedeutung wie ehemals. Das wichtigste an derselben ist, festzustellen, ob das W. oxydirbare organische Substanzen enthält, weil es dann als Trinkwasser nicht zu empfehlen ist.

Die mikroskopische Prüfung kann ebenfalls nur das negative Resultat ergeben, dass das W. zum Genusse untauglich ist, wenn es zu viele Organismen enthält. Solche können jedoch so vereinzelt darin enthalten sein, dass sie nicht aufgefunden werden.

Da die Beschaffenheit des W. gänzlich von der des Bodens, aus dem es stammt, abhängig ist und folglich in verschiedenen Gegenden sehr verschieden sein kann, auch die gelösten Mineralstoffe und organische Bestandtheile selbst in aussergewöhnlichen Mengen nicht, wie man früher glaubte, gesundheitsschädlich sind, so ist man davon abgekommen, sogen. „Grenzzahlen" für die Zusammensetzung aufzustellen. Werthvoll würde jedoch der Nachweis von Krankheitskeimen sein, was vorläufig nur in wenigen Fällen möglich ist, abgesehen davon, dass die Gefährlichkeit gewisser Bazillen noch nicht unumstösslich bewiesen ist. Es ist jedoch oft nöthig, chemische Untersuchungen auszuführen, hauptsächlich um zu erfahren, welche Anforderungen billigerweise an das W. einer Gegend, entsprechend den Bodenverhältnissen, gestellt werden können. Vom hygienischen Standpunkte wird verlangt, dass Trinkwasser keinerlei Verunreinigung mit Fäkalien und Abgangsstoffen jeder Art aus Wohnungen, Schlächtereien, Gasanstalten, Fabriken etc. zeige. Im Allgemeinen kann jedes W., welches klar, farb- und geruchlos und wohlschmeckend ist, als gutes Trinkwasser bezeichnet werden. Weitere Ansprüche würden sein, dass es neutral reagire, keine organisirten Stoffe, kein NH_3, N_2O_3 und nur Spuren von N_2O_5 enthalte. Organische Substanz überhaupt sollte nur in relativ geringer Menge, Cl und Sulfate nur wenig vorhanden sein. Uebermässige Härte, besonders von grösseren Mengen Mg-Salzen herrührend, ist ebenfalls unerwünscht. Während sich nun die quantitativen Analysen eines Trinkwassers auf die Bestimmung von Gesammtrückstand, SO_3, Cl, N_2O_3, N_2O_5, CO_2, CaO, MgO, NH_3 und organische Substanz erstrecken muss, wenn sie überhaupt erforderlich ist, so genügt für die Prüfung eines für ge-

werbliche Zwecke bestimmten W. meistens die Bestimmung des Rückstandes, der Erdalkalien und Magnesia, des Cl, der SO_3 und des FeO. Kieselsäure, Thonerde, Alkalien, P_2O_5 etc. kommen weniger in Betracht. Bei Wässern, die in der Färberei, Brauerei, Stärkefabrikation, Gerberei etc. gebraucht werden sollen, ist auch Rücksicht auf organische Substanz, besonders Fäulnissprodukte zu nehmen. Im Folgenden konnten die wichtigsten Methoden nur angedeutet werden; wegen ausführlicher Belehrung ist auf die anerkannten neueren Spezialwerke, z. B. Kubel-Tiemann-Gärtner, Fresenius, Elsner, Böckmann, Fischer etc. zu verweisen; s. auch Gruber, Wasseruntersuchungen (W. J. 1892. 89).

1. Bestimmung des festen Rückstandes. 500 bis 1000 ccm werden vorsichtig verdampft, der Rückstand bei 120 bis 130° getrocknet und gewogen.

2. SiO_2, Fe, Al, Ca, Mg. Hierzu findet zweckmässig der Rückstand Verwendung. Man löst in HCl und scheidet SiO_2 ab. Das Filtr. wird mit NH_3 gefällt: Fe_2O_3 und Al_2O_3. Im Filtr. hiervon fällt man CaO mit Ammoniumoxalat und nach dem Abfiltriren MgO mit Natriumphosphat.

3. Cl wird am einfachsten mit $AgNO_3$ titrirt.

4. SO_3 wird mit $BaCl_2$ gefällt.

5. Alkalien werden im Filtr. und Waschwasser von 4, nach Ausfällen mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$, durch Eindampfen und schwaches Glühen der Alkalichloride bestimmt. Die Trennung und Sonderbestimmung der verschiedenen Alkalien hat keinen praktischen Werth.

6. Zur Bestimmung der N_2O_5 dient meist die Methode von Schlössing und von Schulze, die auf Zersetzung der N_2O_5 mittelst $FeCl_2$ beruhen, und besonders letztere in der Modifikation von Tiemann. Aus der Menge des in einer Messröhre aufgefangenen Stickoxydes wird die N_2O_5 berechnet. Zur annähernden Bestimmung ist die Methode von Marx, von verschiedenen Chemikern modifizirt, geeignet. Sie beruht auf Zerstörung des Indigofarbstoffes durch N_2O_5. Qualitativ weist man N_2O_5 mittelst Brucin oder Diphenylamin und H_2SO_4 nach.

7. N_2O_3 wird nach Feldhausen-Kubel mit Permanganat titrirt; qualitativ nachzuweisen mit Jodzinkstärkelsg.

8. Freie und halbgebundene CO_2. Man fällt mit einer gemessenen Menge überschüssiger Aetzkalklsg. und titrirt den Ueberschuss mit Oxalsäure zurück.

9. NH_3. Ein grösseres Quantum W. wird mit HCl angesäuert und eingedampft. Im Rückstand wird mittelst des Azotometers von Hüfner oder Knop der N bestimmt und daraus NH_3 berechnet; oder derselbe wird mit Natronlauge dest. und in dem Destillate das NH_3 mit Normalsäure titrirt, resp. der Ueberschuss einer vorgelegten Menge derselben bestimmt. Zum qualitativen Nachweis dient Nessler's Reagens.

10. Organische Substanzen.

Da es vorläufig äusserst schwierig und zeitraubend, in vielen Fällen unmöglich ist, die organische Substanz in Wässern ihrer chemischen Natur nach zu bestimmen, so begnügt man sich für alle Fälle der Wasseruntersuchung damit, festzustellen, wie viel Permanganat zur Oxydation erforderlich ist.

Die Aufsuchung und Bestimmung von Bakterien ist mikroskopisch auszuführen.

Bestimmung der Härte. Die Härte eines W. wird durch den Gehalt an Karbonaten und Sulfaten des Kalkes und der Magnesia bedingt. In vielen Fällen, in denen es nur darauf ankommt, die Gesammtmenge an Karbonat und Sulfat zu ermitteln, bedient man sich titrimetrischer Bestimmungen mittelst einer alkoholischen Seifenlsg., von welcher so lange zugesetzt wird, als sich noch unlösliche Kalk- resp. Magnesiaseife bildet. Das Ende der Reaktion wird durch eine beim Schütteln eintretende Schaumbildung angezeigt.

Man nennt die Härte eines nicht gekochten W. Gesammthärte, die eines gekochten permanente und den Unterschied temporäre Härte. Im ersten Falle erfährt man die Gesammtmenge von Kalk und Magnesia, im zweiten, nach Abscheidung der Karbonate, die Menge der Sulfate, und im dritten die Menge der als Bikarbonate vorhanden gewesenen genannten Basen. Die verbreitetste Methode ist die von Clark, modifizirt von Faisst und Knaus, weniger verbreitet die von Boutron und Boudet. Beide unterscheiden sich hauptsächlich durch die Konzentration der Seifenlsg. (Kubel-Tiemann-Gärtner, Wasseruntersuchung. Braunschweig **1889**. S. 66 bis 78, auch 516; Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl. Braunschweig 1878 bis 87, Bd. 2. 179 u. s. w.).

Eigenschaften des Wassers.

W. besteht aus 11,111 % H und 88,889 % O, sein MG. ist 18, es erstarrt bei Abkühlung unter 0° zu Eis; in völliger Ruhe kann es einige Grade unter 0° abgekühlt werden, ohne zu erstarren; im luftleeren Raume oder mit einer Schicht Oel bedeckt sogar auf —10 bis —20° (Fahrenheit 1714, H. Schröder, A. **109**. 45.) (Ueberschmelzung). Lufthaltiges W. bleibt einige Grade unter Null flüss.; bringt man ein Gefäss mit luftfreiem in solches, so gefriert das luftfreie. Auch andere gelöste Körper wirken erniedrigend auf den Gefrierpunkt: mit Ae. ges. W. gefriert bei —2°, wobei sich wasserhaltiger Ae. abscheidet (C. Schultz, Lieb. J. **1869**. 58). Beim Abkühlen des W. erfolgt zunächst Volumverminderung bis etwa + 4° (3,95 Exner, 4,07 Rosetti); darunter dehnt es sich um etwa 10 % aus bis zur Eisbildung; Eis ist daher leichter als W. Verhindert man in völlig gefüllten starken Gefässen diese Ausdehnung, so erstarrt W. auch bei starker Abkühlung nicht; Boussingault fand es unter genannten Umständen bei —24° noch flüss. (Lieb. J. **1871**. 26). Der S. des Eises liegt unter einem Drucke von 760 mm unveränderlich bei 0° (Fundamentalpunkt für Thermometer). Eis verdampft merklich, auch unter 0°; es ist ein schlechter Wärmeleiter und für dunkle Wärmestrahlen völlig adiatherman; es wird durch Reiben elektrisch, leitet die Elektricität aber nicht. Eis von 0° erfordert 80 Cal. zum Schmelzen.

Reines W. ist völlig geruch- und geschmacklos, in dünnen Schichten farblos. In mehr als 2 m dicken Schichten ist es bläulich. Suspendirte und gelöste Stoffe verändern seine Färbung (W. Spring, Ch. Z. **1883**. **171**, 646.

Die Zusammendrückbarkeit des W. ist gering, und nimmt mit steigender T. noch ab. Unter Druck von 1 Atm. wird es um 0,000047 seines Vol. komprimirt (Regnault). Bei 705 Atm. ist der Koëffizient für jede Atm. 0,0000451 bei 8° (Cailletet, Lieb. J. **1872**. 15).

Die kritische T. des W. liegt bei 365° (Cailletet und Colardeau, C. r. **112**. 1170). Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Druckes im W. ist gleich derjenigen des Schalles (O. Meyer, P. A. **1874**. 1).

W. ist 773mal schwerer als Luft von 0° und 819mal schwerer als solche von 15°. W. hat unter den Flüss. nach dem Hg das grösste Wärmeleitungsvermögen (Paalzow, Guthrie, Lieb. J. **1868**. 54; Winckelmann, Lieb. J. **1874**. 76). An und für sich ist sie sehr gering (Winckelmann l. c.). W. verdampft bei allen Tn., auch als Eis (s. oben) und um so schneller, je grösser seine Oberfläche,

je höher die T., je geringer der Druck und je trockener die Luft ist. Im geschlossenen Raume verdampft für jede T. eine unveränderliche Menge W. — der entstandene Dampf befindet sich unter einer Spannung (Tension), die mit der T. steigt und fällt. Bei 100° ist die Tension = 760 mm (= 1 Normalatm.); W. siedet somit unter diesem Drucke bei 100°, und der Sied. steigt und fällt mit dem Drucke.

Verdampft W. ohne künstliche Erwärmung, so entzieht es die nöthige Wärme seiner nächsten Umgebung (Verdunstungskälte). Vor dem Eintritte des Siedens beginnt das W. zu „singen"; die an dem stärker erhitzten Boden des Gefässes entstehenden Dampfblasen verdichten sich in den oberen kälteren Schichten, wodurch die eigenthümlichen Töne hervorgerufen werden.

Beim Sieden geht das W. völlig in Dampf über, der bei 1 Atm. Druck das 1696fache Vol. des Wassers hat. Das Sieden geht um so regelmässiger vor sich, je mehr Luft das W. enthält; nur in metallenen Gefässen siedet es normal; in gläsernen liegt der Sied. ungefähr 1° höher.

Luft-, überhaupt gasfreies W. zeigt zuweilen den sogen. Siedeverzug; es erw. sich mehrere Grade über 100°, ohne zu sieden. Das Sieden tritt dann plötzlich mit starker Dampfentwickelung ein. In rauhwandigen Gefässen tritt nicht leicht Siedeverzug ein; in sehr glatten, gläsernen Gefässen geht das Sieden oft stossweise vor sich. Zur Abhülfe bringt man Stückchen rauher Körper (Glassplitter, Sand, Blechschnitzel etc.) hinein. E. Beckmann schmilzt kleine Glas- oder Platinstäbchen in den Boden der Glasgefässe. Wird W. in Gefässe gebracht, die hoch über 100° erh. sind, so umgibt es sich mit einer Dampfschicht, die wegen ihrer geringen Leitfähigkeit für Wärme die zum Sieden erforderliche Erhitzung verhindert. Sinkt die T. des Gefässes auf 171°, so tritt plötzliches Sieden ein (sphäroidaler Zustand; Leidenfrost's Versuch). Sowohl Siedeverzug als sphäroidaler Zustand des W. sind angeblich Ursache vieler Kesselexplosionen.

W. löst zahlreiche feste, flüss. und gasförmige Stoffe; es ist das allgemeinste Lösungsmittel. Beim Lösen von Salzen tritt in vielen Fällen T.-Erniedrigung ein (s. Kältemischungen). Wasserfreie Salze, Säuren und Oxyde lösen sich im W. unter mehr oder weniger starker Erwärmung. Das Lösungsvermögen des W. für starre Körper steigt im Allgemeinen mit der T. Bei einer bestimmten T. wird von demselben Körper stets dieselbe Menge gelöst. Lsgn. desselben Körpers haben bei gleichem Gehalt und gleicher T. stets dasselbe SG. Die Anzahl der Gewichtseinheiten, welche mit 100 Thln. W. gesättigte Lsgn. geben, heisst Lösungskoëffizient. Die Abhängigkeit desselben von der T. ist für verschiedene Salze etc. verschieden.

Die Gefrier-T. von Salzlsgn. ist stets niedriger als die des reinen W.; das Meerwasser im nördlichen Eismeer gefriert bei —2°. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes ist dem Prozentgehalte an Salzen proportional (Rüdorff, A. 114).

Je ein Mol. eines wasserfrei gedachten Salzes erniedrigt, wenn es sich in 300 Mol. W. löst, den Erstarrungspunkt um die Zahl 0,685 (Raoul, Ch. C. **1883**. 33).

Das beim Frieren von Salzlsgn. entstehende Eis ist wesentlich rein, bis auf Spuren mechanisch eingeschlossener Salze. Im Eise gefrorenen Seewassers wurden auf 1 l W. 1,58 gr Cl gefunden (Buchanan, Berl. Ber. **1874**. 1457). Daher lassen sich Salzlsgn. bis zu gewissen Grenzen durch Ausfrieren konzentriren.

Der Sied. wässeriger Salzlsgn. liegt höher als 100° und steigt im Allgemeinen mit der Konzentration; bei ges. Lsgn. erreicht er sein Maximum. Der Dampf einer siedenden Salzlsg. hat die T. der Lsg. Ein hineingehaltenes Thermometer zeigt jedoch nur 100°, da sich an demselben sogleich reines W. kondensirt, welches nicht höher als auf 100° erw. werden kann. Erw. man aber das Thermometer vorher auf oder über die T. der siedenden Lsg., so wird es die wahre T. des Dampfes zeigen. Die Spannkraft des Dampfes aus Salzlsgn. ist kleiner als die des bei gleicher T. aus reinem W. entwickelten, und zwar umgekehrt proportional der Konzentration. Sie steigt mit der T., entweder proportional (NaCl), langsamer (K_2SO_4) oder rascher (KNO_3) als diese.

Die Löslichkeit der Gase in W. untersteht ähnlichen Gesetzen wie die fester Körper. Die Grösse derselben wird auf Vol. bezogen: die Anzahl der von 1 Vol. W. bei 760 mm Druck gelösten Vol. Gas heisst Absorptionskoëffizient. Das Lösungsvermögen des W. für Gase sinkt mit steigender T. Kalt ges. Lsgn. lassen also beim Erwärmen Gas entweichen, beim Sieden meist alles; in einigen Fällen bleiben geringe Mengen zurück, die vielleicht chemisch gebunden sind. Die Löslichkeit der Gase in W. ist abhängig vom Drucke. Von einem der schwer

coerciblen Gase absorbirt W. bei verschiedenem Drucke bis zu einem gewissen Grade stets dasselbe Vol.; die Gewichtsmenge des absorbirten Gases ist also von dem Drucke des Gases, welchen es für sich ausübt (Partialdruck) abhängig (Henry-Dalton's Gesetz). Für llösl. und leicht coercible Gase hat dieses Gesetz keine Gültigkeit, jedoch allgemein für alle Gase bei höheren Tn. Aus Gasgemischen nimmt W. im Allgemeinen so viel von jedem auf, als ihrem Absorptionskoëffizienten und ihrem Partialdrucke entspricht (vergl. Sauerstoff, Darstellung nach Mallet). Das SG. wässeriger Gaslsgn. kann grösser oder kleiner als 1,0 sein. Beim Gefrieren solcher Lsgn. entweicht alles Gas, falls nicht feste Verbindungen entstehen (Chlorhydrat etc.).

Eis

wird in der Bierbrauerei. Spiritus-, Paraffin-, Margarine- und Chokoladefabrikation, in der Milchwirthschaft etc., zur Gewinnung von Glaubersalz aus Lsgn. von $MgSO_4$ und NaCl, überhaupt zum Auskrystallisiren von Salzen, und in zahlreichen anderen Betrieben gebraucht; ferner beim Verschiffen von Fleisch, z. B. aus Amerika und Australien nach Europa. In milden Wintern ist die Beschaffung von natürlichem Eis ziemlich schwer, worunter besonders Brauereien erheblich zu leiden hatten, bevor man das Eis in grossem Massstabe aus nordischen Gegenden einführte, aufstapelte und zu einem Handelsartikel machte. Am grossartigsten organisirt und am ausgebreitetsten ist der nordamerikanische Eishandel. Das Eis der Seen wird zunächst mit dem Eishobel bis auf etwa 25 mm Tiefe von oberflächlichen Unreinigkeiten befreit. Dann wird es mittelst des Eispfluges, eines fahrbaren Gestelles mit mehreren auf derselben Axe sitzenden Kreissägen, in würfelförmige Blöcke geschnitten, jedoch nur so tief, dass es noch so viel Zusammenhang behält, um in grossen Schollen von 100 und mehr Blöcken mit Hülfe des Eismeissels abgetrennt und ans Ufer geschafft werden zu können. Dort werden die Schollen mittelst dreizinkiger Gabeln in die vorgeschnittenen Würfelstücke zerlegt. In Europa ist die Gewinnung des Natureises nach der eben beschriebenen Weise sehr unbedeutend gegen Nordamerika. Zu den grossen Anlagen nach amerikanischem System gehören die norddeutschen Eiswerke zu Berlin, welche im Winter den Rummelsburger See abeisen. Dieselben hatten im Winter 1871 600000 Zentner eingelagert (D. 200. 247). Die obengenannten Instrumente (Eishobel etc.) sind in Europa kaum gekannt, während sie in Nordamerika fabrikmässig hergestellt werden (Ind.-Bl. 1893. Nr. 4). Grosse Mengen Eis liefert Norwegen. Der Grindelwaldgletscher wird bergmännisch abgebaut.

Zur Aufbewahrung von Eis dienten früher ausschliesslich die Eiskeller; man wartete zum Einbringen des Eises einen recht kalten Tag ab, so dass die Stücke eine erheblich unter 0° liegende T. und daher eine grössere Haltbarkeit besassen. Die Eiskeller wurden ursprünglich unterirdisch aus kostspieligem starkem Mauerwerke ausgeführt; besonders sogen. Felsenkeller waren sehr geschätzt. Jetzt gibt man oberirdischen Eishäusern oder -hütten den Vorzug, welche aus Mauerwerk oder Holz mit doppelten Wänden errichtet sind. Ersterenfalls dient die Luft, anderenfalls eine Füllung aus Holzwolle, Häcksel, Torf, Lohe oder anderen schlechten Wärmeleitern als Schutz gegen Wärme. Fussboden und Dach sind in ähnlicher Weise hergerichtet.

Fig. 22 zeigt ein aus Fachwerk gebautes Eishaus, mit Stroh- oder Rohrdach. Der innere Raum ist 3,45 m breit, lang und hoch. Dasselbe fasst etwa 37 000 kg Eis. Wandverkleidungen und Decke bestehen aus Bohlen; die 63 cm weiten Zwischenräume *c c* sind mit Torf etc. ausgestampft. Das Dach ist 40 bis 50 cm dick aus Rohr- oder Strohlagen hergestellt. Das Eis lagert auf einem Balkenrost *d*, der auf Steinpfeilern *e e* liegt. Zum Einbringen dienen die Doppelklappe *b b* und die Thür *a* im Nordgiebel. Der Boden fällt stark nach der Mitte hin ab, wo eine Grube *f* das zusammenlaufende W. aufnimmt, welches durch das Rohr *g h* nach aussen abfliesst. Das Rohr hat am Ende eine

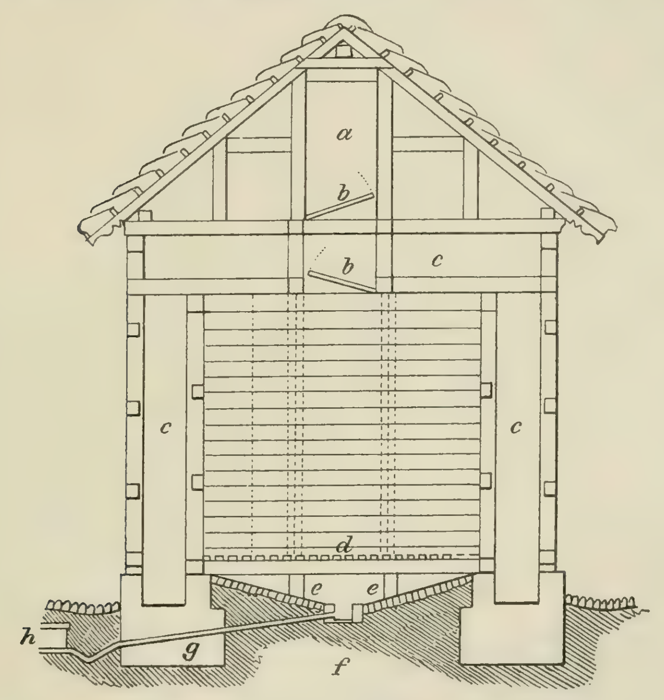


Fig. 22. Eishaus.

Biegung mit Wasserverschluss, um die Luft abzuhalten. Steinerne Eishäuser sind theurer herzustellen, aber haltbarer, da das Holzwerk durch die Nässe bald zerstört wird.

Kältemischungen

sind Salze oder Salzgemische, die beim Lösen in W. eine bedeutende Abkühlung bewirken. Die Anfangs-T. wird um so mehr vermindert, je grösser die Lösungswärme und Löslichkeit der Salze und die Konzentration der Lsg. ist und je tiefer der Gefrierpunkt letzterer liegt. Mit dem Gefrierpunkte der ges. Lsg. ist die Grenze der Abkühlung erreicht. Eine häufig gebrauchte Mischung besteht aus 5 Thln. verd. HCl und 8 Thln. Glaubersalz, oder aus 1 Thl. NaCl und 3 Thln. zerstossenem Eise. Erstere verursacht eine Abkühlung um 28°, letztere

um 21°, wobei zu beachten ist, dass die Anfangs-T. der zweiten Mischung stets 0° beträgt. Salzgemenge bewirken grössere T.-Abnahmen als einfache Salze, da sie sich zusammen in viel weniger W. lösen. Die Tabelle enthält einige der brauchbarsten Mischungen (Meidinger,

Mischung	Temperaturabnahme	Spezif. Wärme der Lösung	Volumgewicht der Lösung	Wärmeeinheitenverlust von	
				1 kg Mischung	1 l Mischung
1 Kochsalz, 3 Eis	21°	0,83	1,18	125	100
3 kryst. Glaubersalz, 2 conc. Salzsäure	37°	0,74	1,31	55	74
2 salpeters. Ammoniak, 1 Salmiak, 3 Wasser	30°	0,70	1,20	42	51
3 Salmiak, 2 Salpeter, 10 Wasser	26°	0,76	1,15	40	46
3 Salmiak, 2 Salpeter, 4 Glaubersalz (kryst.), 9 Wasser .	32°	0,72	1,22	50	61

in A. W. Hofmann's Bericht etc. S. 78. Grössere Tabelle von demselben: Bad. Gewerbez. 1888. 98).

Die folgende Tabelle zeigt das Verhalten einfacher Salze. Die erste Kolumne enthält die für ges. Lsgn. nöthigen, die zweite die praktisch

	Löslich in 100 Wasser	Gemischt mit 100 Wasser	Die Temperatur sinkt		
			von Grad	bis Grad	um Grad
Alaun, kryst.	10	14	+ 10,8	+ 9,4	1,4
Chlornatrium	35,8	36	12,6	+ 10,1	2,5
Schwefelsaures Kali	9,9	12	14,7	+ 11,7	3,0
Phosphorsaures Natron, kryst. . . .	9,0	14	10,8	+ 7,1	3,7
Schwefelsaures Ammoniak	72,3	75	13,2	+ 6,8	6,4
Schwefelsaures Natron, kryst.	16,8	20	12,5	+ 5,7	6,8
Schwefelsaure Magnesia, kryst. . . .	80	85	11,1	+ 3,1	8,0
Kohlensaures Natron, kryst.	30	40	10,7	+ 1.6	9,1
Salpetersaures Kali	15,5	16	13,2	+ 3,0	10,2
Chlorkalium	28,6	30	13,2	+ 0,6	12,6
Kohlensaures Ammoniak	25	30	15,3	+ 3,2	12,1
Essigsaures Natron, kryst.	80	85	10,7	— 4,7	15,4
Chlorammonium	28,2	30	13,3	— 5,1	18,4
Salpetersaures Natron	69	75	13.2	— 5,3	18,5
Unterschwefligsaures Natron, kryst. . .	98	110	10,7	— 8,0	18,7
Jodkalium	120	140	10,8	— 11,7	22,5
Chlorcalcium, kryst.	200	250	10,8	— 12,4	23,2
Salpetersaures Ammoniak	55	60	13,6	— 13,6	27,2
Schwefelcyanammonium	105	133	13,2	— 18,0	31,2
Schwefelcyankalium	130	150	10,8	— 23,7	34,5

wirksamsten Mengenverhältnisse. Es darf nur ein geringer Ueberschuss des fein gepulverten Salzes (oder Salzgemisches) angewendet werden; ein grosser bewirkt eine merklich geringere T.-Abnahme, weil das

überschüssige Salz Wärme abgibt. Hat man die Substanzen nicht gut pulverisirt, so tritt der gleiche Fall ein, indem die Lsg. mehr Zeit erfordert und damit die Erwärmung von aussen eine grössere ist. Von den einfachen Salzen verdient Rhodankalium, wie ersichtlich, Beachtung (Rüdorff, B. **1869.** 68; D. **194.** 57; siehe ferner: Berthelot, D. **213.** 239; Hanamann, D. **173.** 314; Pfaundler, Wien. Ber. 71. 2. 507; Tollinger, Wien. Ber. 72. 2. 535; Hammerl, A. W. 78. 2. 59; Landolt-Börnstein, Tabellen; Thomsen, Thermochem. Unters.).

Die Kältemischungen haben für die eigentliche chemische Technik keine Bedeutung, sondern kommen nur in einzelnen Fällen zur Anwendung, z. B. bei Laboratoriumsversuchen etc., wenn Eis nicht zu haben oder eine tiefere T. als 0^0 erforderlich ist. Ausserdem finden sie noch Verwendung hauptsächlich in Konditoreien. Von den zahlreichen Apparaten, die zur handlichen Verwendung von Kältemischungen konstruirt wurden, verdient die Meidinger'sche Eismaschine Erwähnung, die hauptsächlich für das Gemisch aus Eis und Kochsalz bestimmt ist (D. **204.** 409; **217.** 474). Der Anwendung von Kältemischungen im Grossbetriebe steht entgegen, dass ihre praktische Leistung zu weit hinter der theoretisch berechneten zurückbleibt und die Kosten zu hoch sind, auch wenn die Bestandtheile wieder gewonnen werden. In diesen Fällen treten die Eismaschinen oder Kältemaschinen ein. In den letzten 10 bis 15 Jahren haben die Einrichtungen zur Erzeugung und Verwendung künstlicher Kälte eine sehr hohe Stufe der Vollkommenheit erreicht. Vor 1860 existirte kaum eine lebensfähige Kältemaschine, so zahlreich auch die auf künstliche Herstellung von Eis gerichteten Bestrebungen waren (siehe Meidinger, Fortschritte in der künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis, Hofmann's Bericht, Braunschweig 1875). Erst seit Mitte der siebziger Jahre trat ein totaler Umschwung ein, indem es gelang, Eismaschinen zu konstruiren, die den Bedürfnissen der Industrie durchaus entsprachen. Die Wirkung der Eismaschinen beruht auf der Wärmebindung, die einestheils bei der Veränderung des Aggregatstandes gewisser Körper, und zwar des flüssigen in den gasförmigen, anderentheils bei Vergrösserung des Vol. von Gasen stattfindet. Die Abkühlung ist um so intensiver, je rascher die Verdampfung oder die Ausdehnung vor sich geht; daher kommen nur solche Flüss. in Betracht, die bei niederer T. sieden, wie Ae., NH_3, SO_2 und CO_2. Diesen ähnlich verhält sich komprimirte Luft.

Da der Sied. einer Flüss. vom Drucke abhängig ist, so sinkt derselbe, wenn letzterer vermindert wird; die zur Vergasung nöthige Wärme wird der Flüss. selbst entzogen, falls von aussen keine Erwärmung stattfindet. Die T. wird also um so niedriger werden, je geringer der Druck und je niedriger der Sied. der Flüss. ist.

Die praktisch zur Verwendung kommenden Stoffe verhalten sich in dieser Hinsicht wie folgt:

Spannung einiger Gase.

(Regnault, Mém. de l'Acad. **26**. 535.)

Temperatur Grad	Kohlendioxyd Atm.	Schweflige Säure Atm.	Methyläther Atm.	Chlormethyl Atm.	Ammoniak Atm.	Aether Atm.
— 30	—	0,39	0,759	0,762	1,14	—
25	17,12	0,49	0,94	0,95	1,45	—
20	19,93	0,63	1,16	1,16	1,83	0,091
15	23,14	0,80	1,42	1,42	2,24	0,12
10	26,76	1,00	1,72	1,72	2,82	0,15
5	30,84	1,25	2,07	2,08	3,45	0,19
0	35,40	1,53	2,47	2,49	4,19	0,24
+ 5	40,47	1,87	2,93	2,96	5,04	0,30
10	46,05	2,26	3,40	3,51	6,02	0,38
15	52,17	2,72	4,05	4,12	7,14	0,47
20	55,84	3,24	4,72	4,83	8,41	0,57
25	66,07	3,84	5,46	5,62	9,84	0,69
30	73,84	4,52	6,29	6,50	11,45	0,84
35	82,17	5,28	—	7,49	13,25	1,00
40	91,03	6,15	—	—	15,26	1,19
45	100,41	7,11	—	—	17,48	1,41
50	—	8,19	—	—	19,95	1,66
55	—	9,38	—	—	22,66	1,95
60	—	10,69	—	—	25,63	2,27
65	—	12,11	—	—	28,90	2,63
70	—	—	—	—	32,47	3,03
75	—	—	—	—	36,35	3,48
80	—	—	—	—	40,59	3,98
85	—	—	—	—	45,17	4,52
90	—	—	—	—	50,14	5,13
95	—	—	—	—	55,52	5,79
100	—	—	—	—	61,32	6,52
105	—	—	—	—	—	7,31
110	—	—	—	—	—	8,18
115	—	—	—	—	—	9,12
120	—	—	—	—	—	10,16
Sied. bei 760 mm	— 78,2	— 10,80	— 23,65	— 23,73	— 38,5	34,97

Spannung der Kohlensäure.

(Nach Pictet und Cailletet, Arch. de Gen. **66**. 16.)

Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung
— 140°	0,004 Atm.	— 70°	2,08 Atm.
— 130°	0,01 „	— 64°	3,10 „
— 120°	0,04 „	— 60°	3,90 „
— 110°	0,11 „	— 54°	5,46 „
— 100°	0,26 „	— 50°	6,80 „
— 90°	0,54 „	— 44°	8,72 „
— 80°	1,00 „	— 40°	10,25 „
— 74°	1,55 „	— 34°	12,70 „

Demnach ist mit flüssiger CO_2 die grösste Kälte zu erzeugen; dann folgen NH_3, Methylchlorid und Methyläther; dann SO_2; mit Aethyläther ist nur unter Druckverminderung Kälte zu erzeugen.

Noch ungünstiger stellt sich W., welches bei 0° eine 4,6 mm

Hg entsprechende Spannung hat, somit nur im fast völligen Vakuum bis auf 0° abkühlt. Trotzdem hat man in neuerer Zeit grosse Eismaschinen gebaut, in denen das W. durch rasche Verdunstung gefriert. Letztere wird durch möglichstes Aussaugen der Luft und Absorption der entstehenden Wasserdämpfe durch H_2SO_4 erreicht (W. J. 1883. 1032).

Die wichtigsten Eismaschinen sind diejenigen, welche mit flüssigem NH_3, flüssiger SO_2 oder CO_2 betrieben werden. Die Konstruktion derselben ist im Wesentlichen dieselbe und in Fig. 23 schematisch dargestellt. Im Verdampfer *B* verdunstet die Flüss. und entzieht die nöthige Wärme einer in den Röhren kreisenden Lsg. von $MgCl_2$, $CaCl_2$ oder NaCl. Pumpe *A* saugt das Gas an und presst es in den Kühler *C*, worin es sich wieder verflüssigt und die dabei frei werdende Wärme

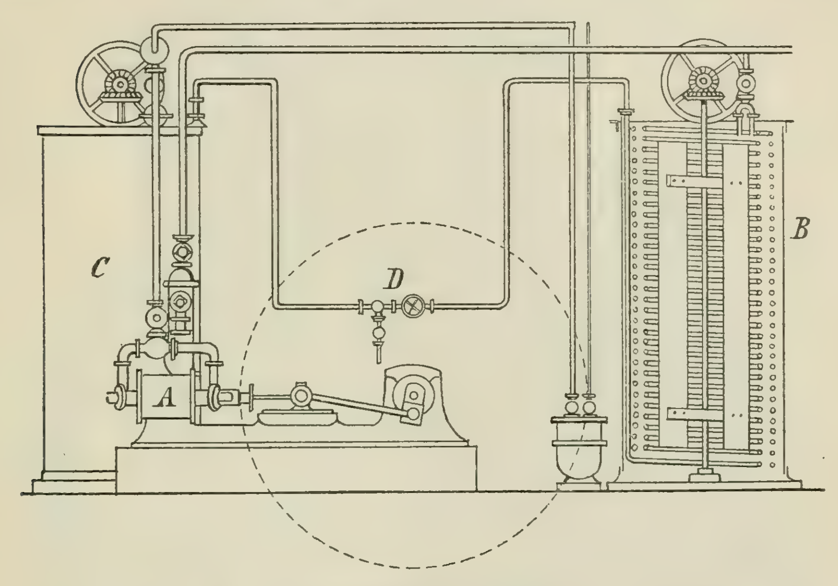


Fig. 23. Eismaschine, schematisch.

an das Kühlwasser abgibt. Hahn *D* regelt den Rückfluss zum Verdampfer *B*.

Die bedeutendste Repräsentantin der Kältemaschinen ist zur Zeit die Linde'sche Ammoniak-Kompressionsmaschine (Fig. 24); sie beruht auf der Verdampfung von reinem, H_2O-freiem NH_3 und Wiederverdichtung der Dämpfe durch Druck und Abkühlung. Dieser einfache Prozess geht vor sich 1. in dem Refrigerator *C* (Kühler oder Verdampfer), einem Röhrenapparate, in dem das durch ein Regulirventil (*D*) eingetretene flüssige NH_3 verdampft; 2. in dem sogen. Kompressor (*A*), einer Saug- und Druckpumpe, die die Dämpfe aus dem Refrigerator saugt und komprimirt; 3. in dem Kondensator (*B*), einem Röhrenapparate, dem die komprimirten Dämpfe zuströmen, um hier unter Mithülfe des Kühlwassers kondensirt zu werden.

Der Kompressor wird direkt von der Dampfmaschinenkurbelwelle betrieben. Verdampfer und Kondensator bestehen aus schmiedeeisernen Spiralen, die in schmiedeeisernen Reservoirs liegen. Im Verdampfer-

reservoir befindet sich die zu kühlende Flüss., im anderen das Kühlwasser. Erstere ist meistens nur ein Mittel, die Kälte auf andere Körper zu übertragen. Sie besteht aus W., wenn es sich um T. über 0°, aus nicht fest werdender NaCl- oder $CaCl_2$-Lsg., wenn es sich um solche unter 0° handelt. Diese Flüss. werden durch Pumpen an den

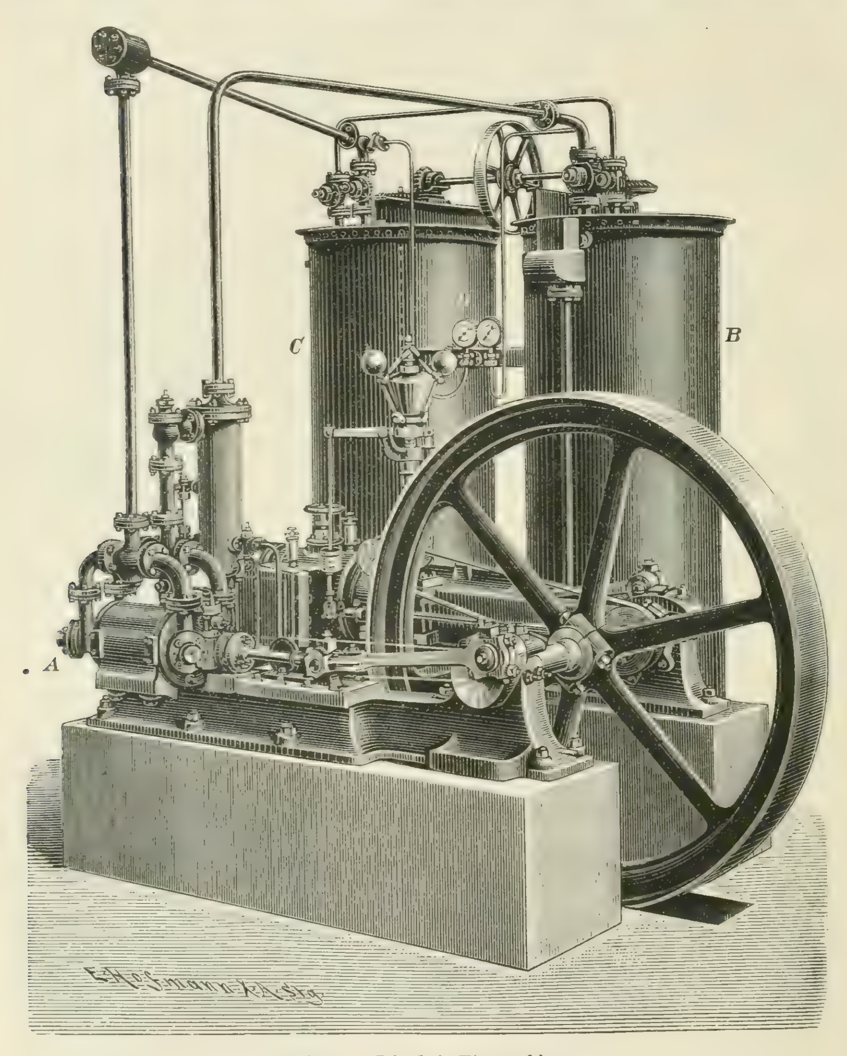


Fig. 24. Linde's Eismaschine.

Ort der Benutzung und von da wieder zurück zur Maschine befördert, was eine der bedeutendsten Annehmlichkeiten der Kältemaschinen ist.

Soll mittelst der Maschine Eis erzeugt werden, so hängt man in die auf —5° bis —10° gekühlte Salzlösung mit W. gefüllte Blechzellen. Das Gefäss, in dem der Verdampfer liegt, erhält in diesem Falle eine rechteckige Form und wird als Eisgenerator bezeichnet. Die grössten Generatoren produziren bis 1000 Zentner täglich. Dieses künst-

liche Eis ist in Folge eingeschlossener Luft nicht klar, sondern milchig; zur Herstellung von mehr geschätztem klaren muss völlig luftfreies (dest.) W. verwendet werden.

Fig. 25 zeigt eine Linde'sche Maschine kleinster Art, die 10 bis 15 kg Eis stündlich erzeugt; sie dient speziell zum Kühlen des Proviantraumes auf Schiffen. Wie die Abbildung zeigt, sind Dampfmaschine, Kompressor, Kühlwasserpumpe und Kondensator sehr kompendiös angeordnet. Die Spannkraft der SO_2 ist kleiner als die des NH_3, daher

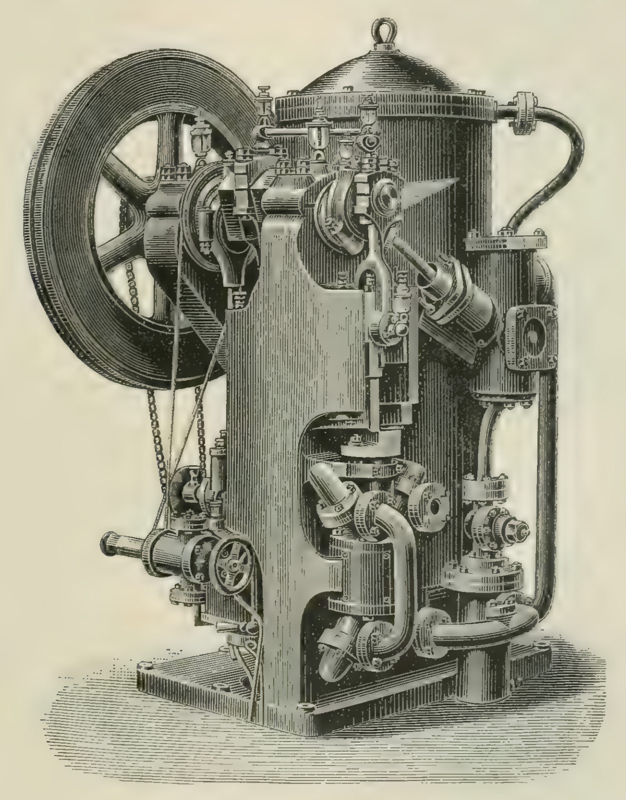


Fig. 25. Linde's Eismaschine.

müssen die damit arbeitenden Maschinen einen grösseren Kompressor haben, was in Folge der Reibungswiderstände grösseren Arbeitsverlust bedingt. Bei der CO_2 ist das Gegentheil der Fall, aber nur theoretisch. Da der durch die gesammten äusseren Widerstände bei der Linde'schen Maschine entstehende Verlust nur 5 % der indizirten Arbeit beträgt, so würde es durch Verkleinerung des Kompressors nicht möglich sein, diesen Verlust erheblich zu verringern; wohingegen eine Abweichung vom „vollkommenen Kreisprozess" grosse Verluste veranlassen würde.

Pictet benutzte ursprünglich SO_2 für seine Maschine, ging dann aber zu einem „neuen System" über, das auf der Verwendung eines Gemisches von SO_2 und CO_2 beruht, welches bei etwa —19° siedet.

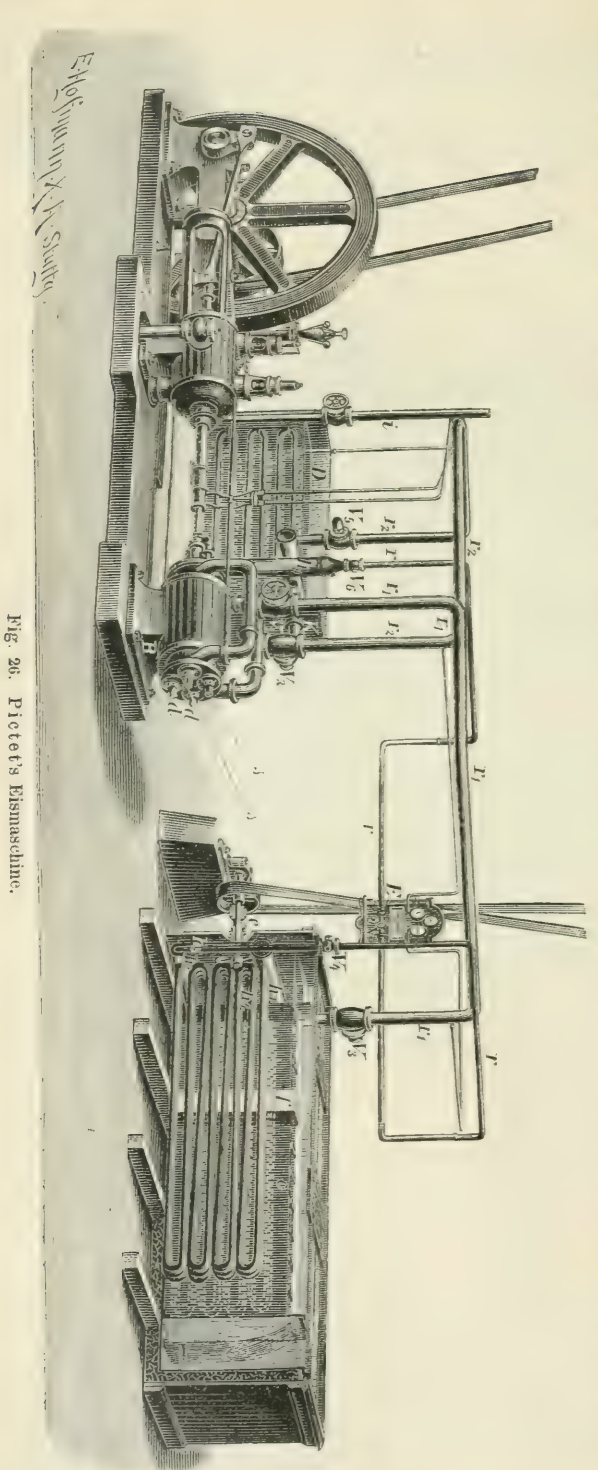


Fig. 26. Pictet's Eismaschine.

(Pictet's Flüss.; Ch. Ind. 1886. 26.) Diese neue Maschine ist ganz erheblich leistungsfähiger, als die alte; sie ist in Fig. 26 abgebildet.

A Dampfmaschine für Kompressor, Rührwerk etc. *B* Doppeltwirkender Kompressor. Auf jedem Deckel befinden sich zwei Saug- und zwei Druckventile (*s s* und *d d*). Die Ventile beider Seiten sind je unter einander durch ein Rohr verbunden; oberhalb jedes dieser beiden Rohre sitzt ein Ventil (V_1 und V_2), welches vollständig hermetisch verschliessbar ist. Oberhalb derselben beginnen die zum Kondensator und Refrigerator führenden Leitungsröhren.

C, der Refrigerator, besteht bei Maschinen für Brauereien aus zwei eisernen Behältern und den Schlangen. Erstere sind so ineinander gestellt, dass sie eine Wand und den Boden gemeinsam haben. Die Schlangen laufen parallel oben und unten je in ein grosses Rohr (h_1 und h_2) aus, die beide durch h_3 und h_4 verbunden sind. Die vom Kondensator kommende Flüss. wird durch Rohr *r* unten in den Refrigerator eingeführt, füllt das Schlangenrohrsystem theil-

weise und wird oben mittelst des Kompressors gasförmig durch r_1 abgezogen. Die Ventile V_3 und V_4 gestatten völligen Abschluss des Schlangensystems. Das Letzteres umschliessende Salzwasser wird durch den Rührer e in Bewegung erhalten; es kann bis —25° und mehr abgekühlt und in Gähr- und Lagerräume und wieder zurückgeführt werden. In dem Raume zwischen beiden Behältern befindet sich reines W., welches zum Abkühlen der Bierkühler und Gährbottiche dient.

D, der Kondensator, ist gleichfalls ein eiserner Behälter mit Schlangensystem in ähnlicher Einrichtung wie bei C. Die komprimirten Gase traten durch das Rohr r_2 ein, verflüssigen sich, steigen in r hoch, in den Regulator E und von hier in den Refrigerator. Ventil V_5 und V_6 dienen zum Absperren der Kondensatorschlangen. Das Kühlwasser tritt durch i ein und fliesst durch K wieder ab.

E, der Regulator ist ein Hahn, mittelst dessen der Querschnitt des Rohres r sich so regeln lässt, dass genau so viel Flüss., wie jeder Kolbenhub des Kompressors dem Refrigerator als Gas entzieht, letzterem vom Kondensator aus wieder zugeführt wird.

Die Luft- oder Gasmaschinen beruhen darauf, dass ein Gas, wenn es komprimirt wird, Wärme frei macht und bei der Expansion solche wieder aufnimmt, natürlich aus nächster Umgebung. Atmosphärische Luft, bei einer Anfangst. von 20° komprimirt, erwärmt sich

bei 2 At. auf +85°
„ 3 „ „ +130°
„ 4 „ „ +163°.

Kühlt man Luft, die unter Druck von mehreren At. komprimirt und folglich sehr heiss ist, auf z. B. +30° ab und lässt sie sich dann ausdehnen, so zeigt sie folgende T.:

bei 2 At. —25°
„ 3 „ —53°
„ 4 „ —70° (Meidinger l. c.).

Eine zur Nutzbarmachung dieser Temperaturerniedrigung dienende Eismaschine ist im Allgemeinen folgendermassen eingerichtet. In einem Zylinder wird die Luft komprimirt und unter demselben Drucke in einen Kühlapparat gepresst, wobei sich ihr Vol., in Folge des Wärmeverlustes, noch weiter verringert. Nun tritt sie bei aufgehobenem Drucke, also unter Abkühlung, in einen zweiten Zylinder, aus dem sie in den Gefrierapparat gelangt, worin das Eis erzeugt werden soll. Aus diesem Apparate gelangt sie wieder in den Kompressor und wiederholt den Kreislauf. Der Expansionszylinder entspricht dem Verdampfer der Ammoniak-, Aether- etc. Maschinen. Die Menge der verwendeten Luft ist sehr gering gegen diejenige der bei den anderen Maschinen gebrauchten Flüss. und kostet nichts. Die erste Luftmaschine wurde von A. C. Kirk 1862 in England patentirt und war schon ziemlich leistungsfähig. Eine andere, aber bessere Konstruktion erfand 1869 Windhausen. Derselbe richtete später seine Maschine besonders zum Gebrauche von Brauereien ein, derart, dass dieselbe entweder festes Eis oder einen auf —30° bis —50° abgekühlten kontinuirlichen Luftstrom liefert, welcher direkt in Keller- und Lagerräume geleitet wird und somit Eis unnöthig macht. Zu letzterem Zwecke werden die Luftmaschinen hauptsächlich angewendet. Die Windhausen'sche

zeigt Fig. 27. A ist der Kompressions-, B der Expansionszylinder, ersterer ist mit W. umgeben, zur theilweisen Kühlung der komprimirten Luft. Beide Kolben werden durch eine gemeinsame Kolbenstange bewegt. Die Luft tritt durch ein auf A gesetztes Rohr durch eines der sich nach innen öffnenden Ventile a ein und wird beim Rückgange des Kolbens soweit komprimirt, bis ihre Spannung das eine nach aussen gehende Ventil b öffnen kann; durch das zweite Ventil a tritt neue Luft ein. Die aus b entweichende Luft durchströmt den Zylinder D, in welchem zahlreiche Metallkegel möglichst viel Oberfläche bieten, worauf sich das der Luft anhaftende W. niederschlagen kann. Dasselbe muss nämlich entfernt werden, weil es sonst im Expansionszylinder gefrieren würde. Aus D streicht die Luft durch die Röhrenkühler E und F. Das kalte Kühlwasser tritt am Fusse von F ein, durchströmt den Raum zwischen den Röhren, fliesst oben ab, tritt durch F in den unteren Theil von E und fliesst aus diesem oben heraus. Die abzukühlende Luft nimmt den dem W. entgegengesetzten Weg und gelangt schliesslich durch das sich nach innen öffnende, hinreichend belastete Ventil C in den Expansionszylinder B, worin sie sich ausdehnt und stark abkühlt. Durch das sich nach aussen öffnende und dem Drucke entsprechend belastete Ventil d wird sie ihrem Bestimmungsorte zugeführt. Da es sich, wie bemerkt, nicht um Eisbildung, sondern nur um einen kontinuirlichen kalten Luftstrom handelt, so zirkulirt nicht dasselbe Quantum Luft, sondern es tritt stets neue Luft ein. Zur Eisbildung würde man die expandirte Luft in einen Gefrierbehälter leiten und könnte immer wieder dieselbe Luft benutzen, was insofern vortheilhaft wäre, als dann nur wenig W. in den Apparat käme, welches, wie oben angedeutet, durch Eisbildung im Expansionszylinder den Ventilen nachtheilig werden würde (D. **195**. 115; **199**. 38; **207**. 509; **224**. 174).

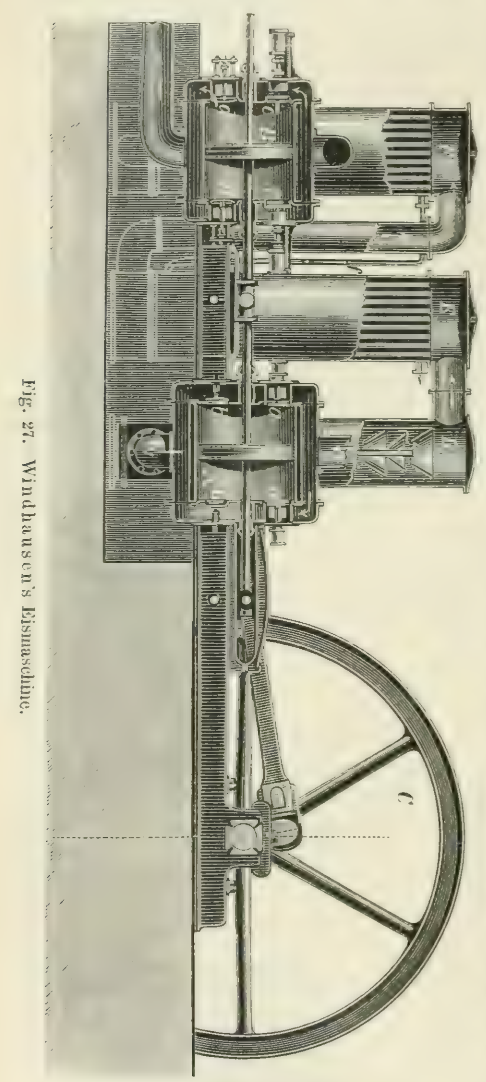


Fig. 27. Windhausen's Eismaschine.

H. Benedict.

Schwefel.

Vorkommen. Schwefel, S, kommt in gediegenem Zustande und in verschiedenen Verbindungen in grossen Mengen in der Natur vor.

Von den S-Verbindungen bilden die S-Metalle: Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Rothgültigerz; ferner die Salze Gyps, Anhydrit, Kieserit, Polyhallit, Schwerspath, Cölestin einen beträchtlichen Theil der festen Erdrinde. Ausserdem findet sich S in Form von Salzen gelöst im Meerwasser und vielen Mineralquellen. Manche der letzteren enthalten auch S-Alkalien oder S-Verbindungen der alkalischen Erdmetalle gelöst (z. B. das Aachener Wasser), und scheiden S aus. Endlich kommen S-Verbindungen auch in gasförmiger Gestalt vor: SO_2 und H_2S, welche von Vulkanen und Solfataren ausgestossen werden.

Für die technische Gewinnung des S kommen in erster Linie nur die Lagerstätten von gediegenem S in Betracht. Solche finden sich vornehmlich in vulkanischen Gegenden und zwar in ziemlich weitem Umkreis um erloschene oder noch thätige Vulkane. Hier liegt der S in Gyps-, Thon- und Mergellagern eingebettet im tertiären und im Flözgebirge, mitunter in der Nähe von Kreide und Muschelkalk. Selten trifft man ihn in förmlichen Lagern und Gängen. Ferner findet sich S zuweilen auf und in Braun- und Steinkohlenflözen, ja selbst im kryst. Schiefer und im Uebergangsgebirge.

Die wichtigsten Fundstätten liegen auf Sizilien, von wo fast ganz Europa und Nordamerika mit S versorgt werden. Die Schwefelminen Siziliens liegen, mit Ausnahme derjenigen von Lercara, südlich von dem Höhenzuge, welcher die Insel von Marsala bis Messina durchsetzt, und zwar hauptsächlich in der Provinz von Caltanisetta. Der ganze S-führende Theil der Insel von Trapani bei Caltagirone und von Licata bis Nicosia ist 160 km lang und 90 km breit.

Von der Oberfläche nach der Tiefe zeigen die S-führenden Stellen meistens folgende Schichten: 1. weisser, mergeliger Tuffkalk, 2. Gyps und Thon, 3. S-führender Mergel (Gyps, Tuffkalk), 4. Kalkstein, 5. Mergel und Thon. Die Dicke der S-führenden Schichten wechselt von 1,5 bis 2 m und erreicht bei Sommatino sogar 30 m. Der Gehalt von S schwankt zwischen 10 und 40 %.

Ausser Sizilien findet sich gediegener S noch:

In der Romagna von Rimini landeinwärts zwischen Ravenna und Urbino über eine Strecke von ca. 40 km. Hier findet sich der S in Gyps, Kalkstein und Mergel eingebettet in Schichten von 1 bis 9 m Mächtigkeit. Das S-führende Mineral enthält 15 % S. Es wird in fünf Gruben in der Provinz Forli und in drei Gruben in der Provinz von Urbino und Pesaro ausgebeutet. Der gewonnene Rohschwefel wird in Rimini raffinirt.

In Toscana bei Latera in der Provinz Viterbo, bei Volterra und Grosseto, auch bei Scrofano in der Provinz Rom. Die Erze sind aber so arm, dass ihre Ausbeutung nicht lohnt. Dagegen findet sich wenige Kilometer von Civitavecchia ein Schwefellager bei Monte Virginia, welches in drei Gruben abgebaut wird.

Auch bei Avellino am Vesuv sind S-Lager entdeckt worden; 1878 auch in Calabrien.

In Griechenland findet sich S auf den ionischen Inseln, besonders auf Korfu, ferner zu Mylos bei Korinth und auf der Insel Nissynos.

In Oesterreich-Ungarn: Bei Radoboj im Distrikt von Krapinas in Kroatien findet sich der S in Mergelthon und Gyps eingelagert. Manche Klumpen enthalten nach Leithner nur 2 bis 5% Verunreinigungen. In Galizien bei Swoszowice, Lussina und Wrzoszowice im Distrikt von Krakau, auf dem Höhenzuge, welcher Wieliczka umgiebt, wird schon seit mehreren Jahrhunderten ein S-führender Mergel ausgebeutet, der in fünf über einander liegenden Schichten im Mergel eingebettet liegt. Dieser Distrikt erstreckt sich über ca. 25 qkm. Ferner bei Dzwiniacz. In Böhmen bei Pilsen, Falkenau und Elbogen.

In Deutschland nur in Oberschlesien, östlich von Pschower-Dollen bei Ratibor. Dort finden sich in 36 m, 40 m und 164 m Tiefe drei S-führende Schichten von 0,5, 1,25 und 4,20 m Mächtigkeit. Bei Kokoschütz hat man in 35 bis 54 m Tiefe im kalkhaltigen Mergel S-führende Schichten von 3,33 bis 7 m Mächtigkeit aufgefunden.

In Frankreich an zwei unbedeutenden Lagerstätten bei Florac in Lozère und bei Tapets bei Apt in Vaucluse.

In Spanien bei Teruel an der Eva in Arragonien in Kalkstein, bei Valencia in der Provinz Alicante, bei Laorca in Murcia, bei Gador in Almeria im Muschelkalk und bei Arcos in Andalusien.

Auf Island in dem Schwefeldistrikt von Krisuvik.

In Russland bei Czarkowie und namentlich in Daghestan (bei Tschirkat). Dies Lager wird erst seit etwa 1890 ausgebeutet (Ch. Ind. **1892**. 442). Ferner bei Schiich, 180 Werst nördlich von Askhabad bei Krasnowodsk in Zentralasien.

In der asiatischen Türkei bei Mossul in Mesopotamien, am Todten Meere. In Aegypten an den Ufern des Rothen Meeres, namentlich bei Bohar. Das dortige Erz enthält nach Sorel 45% S, nach Ost werden monatlich 300 t gefördert. In Tunis, in China und in Japan, im Norden der Insel Yesso, im Süden der Insel Kiusiu, in der Provinz Satsuma.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika im Distrikt Humboldt in Kalifornien, besonders am Lake Clear oder Boraxsee, ferner am Cove Creek im Zentrum von Utah, und bei Lake Charles City in Louisiana. Dieses Lager ist erst seit 1869 bekannt. In 450 Fuss Tiefe befindet sich hier ein 108 bis 112 Fuss mächtiges S-Lager in Gyps eingebettet, welches in den oberen Schichten 62, in den mittleren 90% S enthält (La Nature **1876**. 95; Frémy, Encycl. **5**. 29; Engineering and Mining Journ. **1892**: Statistisches Januarheft; R. Rothwell, The Mineral Industry, New-York **1893**. 425).

In Mexiko am Popokatepetl im Staate Puebla, wo man jährlich über 100 t S sammelt. In Venezuela an der Küste.

Auf der Insel Saba, einer der holländischen kleinen Antillen, findet sich nach Gesner ein sehr reiches Schwefellager in Gyps eingebettet. Zwei Muster enthielten 75,81 und 80,57% S (Iron 1876. **7**. 610; Frémy, Encycl. **5**. 30; Lunge, D. 1886. **259**. 43; Chem. Ind. **1886**. 112).

In Peru ist ein sehr grosses S-Lager bei Tumbez, nördlich von Arequipa, aufgefunden, welches nahezu reinen S enthält (99,8% S), (Soc. Ch. Ind. **1890**. 666). In Chile landeinwärts von Concepcion bei Chillan in der Provinz Nuble, nördlich von dem Vulkan von Chillan. In Argentinien (L. Brackebusch, Zbhs. **1893**. 35).

Auf Neuseeland, auf der Insel White bei Auckland in Australien und auf Java (K. v. Scherzer, Das wirthschaftliche Leben der Völker, Leipzig **1885**. 597).

Entstehung der Schwefellager.

Die Schwefellager können auf trockenem oder nassem Wege entstanden sein. Vulkane können S-Dämpfe ausstossen, welche in durchlässige Gesteine eindringen und darin erkalten. Dadurch können sich in den Spalten des Gesteins Gänge von gediegenem S oder S-führende Bergarten bilden, welche durch die S-Dämpfe mehr oder weniger verändert sind. Treten die S-Dämpfe heiss an die Atm., so verbrennen sie zu SO_2.

Häufig stossen Vulkane auch H_2S und andere S-Verbindungen in Dampf- oder Gasform aus, welche sich an der Atm. oder bei Gegenwart von SO_2 zersetzen, indem sie S abscheiden. Derartige Gasausströmungen finden auch statt, nachdem die eigentlich eruptive Thätigkeit des Vulkans nachgelassen hat oder erloschen ist. Dadurch entstehen die Solfataren: spalten- oder kraterförmige Oeffnungen des Bodens, aus denen beständig eine Rauchsäule, die Fumarole, emporsteigt. An den berühmten Solfataren bei Neapel scheidet sich beständig S als Sublima-

tions- oder als Reaktionsprodukt aus den Fumarolegasen aus. Die letzteren enthalten nach Frémy Dämpfe verschiedener Salze, namentlich der metallischen Chloride, Wasserdampf, HCl, SO_2, H_2S, CO_2, CO, H und N. Bunsen fand in der Fumarole von Krisuvik auf Island mehr als 82 Vol.-% Wasserdampf und einen Gasrest von ca. 18 Vol.-%, welcher enthielt: 87,43 CO, 4,30 H, 6,60 H_2S, 1,76 N. Hiernach berechnete Bunsen, dass aus der Solfatare von Krisuvik damals täglich 233 kg H_2S und 12 kg H ausströmten.

Durch unvollständige Verbrennung des H_2S entsteht eine Ausscheidung von sehr fein vertheiltem S, durch vollständige Verbrennung entsteht SO_2. Indem letztere auf H_2S einwirkt, wird S abgeschieden.

Auf diese Weise entstehen S-Ablagerungen an den Solfataren von Italien, Island, Neuseeland und von Kalnicken bei Altsohl in Ungarn. Dieselben eignen sich aber wegen ihrer geringen Mächtigkeit noch nicht zum Abbau. Ausserdem enthält dieser S mitunter viel As und Se.

Fein vertheilter S, welcher der Einwirkung der Atmosphärilien ausgesetzt ist, geht mit der Zeit in H_2SO_4 über, welche das unterliegende Gestein angreift. Die lösl. Sulfate werden fortgeführt und es bleibt meistens ein weisslicher Gyps zurück, welcher sich leicht zerreiben lässt.

Auf nassem Wege können S-Ablagerungen auf sehr verschiedene Weise entstanden sein. Sie finden sich meistens in den mittleren und unteren Schichten der Tertiärformation, und werden in Italien Solfaren genannt.

Mottura (Frémy, Enc. 5. 29, 70) hat eine Theorie ihrer Bildung aufgestellt. Sulfate, namentlich Gyps, werden durch Kohle oder Kohlenwasserstoffe, wie sie noch heute bei Girgenti und Caltanisetta entweichen, oder durch organische Substanzen zu S-Metall reduzirt. Das Schwefelcalcium tritt in gelöster Form in heissen Quellen oder Schlammvulkanen unter Begleitung von N, CO_2 und Kohlenwasserstoffen zu Tage. An der Luft verändern sich die Schwefelcalciumlsgn, indem entweder das Schwefelcalcium durch O und CO_2 direkt zersetzt wird: $CaS_4 + O + CO_2 = CaCO_3 + 4S$, oder indem ein Theil des Schwefelcalciums vorher in unterschwefligsaures Salz (Thiosulfat) übergeht, welches bei Gegenwart von unverändertem Schwefelcalcium und CO_2 S abscheidet nach Reaktionen, welche wir bei der Verarbeitung der Sodarückstände ausführlich betrachten werden.

Durch ähnliche Reaktionen scheidet das Aachener Wasser beständig S ab. Hat das S-haltige Wasser eine Reihe Seen zu durchfliessen, so können darin bedeutende Ablagerungen von S sich bilden.

Gewinnung des Schwefels. 1. Aus gediegenem Schwefel. Bis 1838 wurde der S in Sicilien ausschliesslich durch Raubbau gewonnen (Frémy, Encycl. 5. 37) und auch seitdem sind, den örtlichen Umständen entsprechend, nur geringe technische Fortschritte zu verzeichnen. Der Grund und Boden ist in viele kleine Parzellen getheilt, welche von den Besitzern verpachtet werden. Die Pächter suchen nun meistens ohne systematisches Zusammenarbeiten mit den Nachbarn während der Dauer ihrer Pacht mit möglichst geringen Mitteln möglichst grosse Mengen S zu gewinnen. Daher zeigt der Bergbau die primitivsten Formen und sind auch die Verarbeitungsweisen des S-Erzes sehr unvollkommen. Das Ausbringen wechselt von 25 bis höchstens 70% des in den Erzen enthaltenen S.

Nach Parodi und Barbaglia (Parodi, Sull' estrazione dello zolfo in Sicilia, Florenz 1873; Hofmann's Bericht, Braunschweig 1875. 144) unterscheidet man in Sicilien zwei Arten des Vorkommens von S.

1. Lager und Gänge von gediegenem S, die zu Tage treten (solfatare). Diese bilden S-getränkte Erdschichten von 6 bis 10 m Dicke in der Umgebung erloschener Vulkane.

2. Lager, welche in der Tiefe liegen (solfare), in denen das sedimentäre Gestein innig mit S durchsetzt ist. Dasselbe muss bergmännisch gewonnen werden. Diese letzteren liefern nahezu die ganze Menge des in den Handel kommenden S.

Nach Mottura (Sulla formazione zolfifera della Sicilia, Florenz 1870. Sulla formazione terziare nella zona zolfifera della Sicilia, Florenz 1871) charakterisirt sich das Vorkommen solcher S-Lager dadurch, dass sich an der Oberfläche oder in der Nähe ein körniges, leicht zu pulverisirendes, weissliches Gestein (briscale) vorfindet, welches hauptsächlich aus Gyps besteht.

Die S-Erze werden in Sicilien in drei Klassen getheilt:

	Schwefelgehalt:	Ausbeute davon:
1. Reichste Erze . . .	30 bis 40 %	20 bis 25 %
2. Reiche Erze . . .	25 „ 30 „	15 „ 20 „
3. Gewöhnliche Erze .	20 „ 25 „	10 „ 15 „

Ausserdem gibt es noch arme Erze mit 10 bis 15 % S, welche aber meistens nicht verarbeitet werden, weil sie eine gar zu geringe Ausbeute geben würden.

Die Gewinnung des S geschieht fast ausschliesslich durch Ausschmelzen desselben aus den Erzen, indem man die dazu erforderliche Wärme durch Verbrennung eines Theiles des S erzeugt.

Bis ungefähr 1850 wandte man hierzu die Calcarelli an, Erzhaufen, welche in ihrem Aufbau und ihrer Behandlung durchaus an die Kohlenmeiler erinnern. Man legte im Boden flache Gruben von 2,5 m Durchmesser und 20 bis 40 cm Tiefe mit geneigter Sohle an und schichtete darauf die S-Erze zu hohen Haufen, indem man die grösseren Stücke in die Mitte, die kleineren an die Seite packte. Diese Haufen wurden an der Spitze angezündet und der ausfliessende S an der tiefsten Stelle der Sohle ausgeschöpft.

Dieses Verfahren verursachte nur sehr geringe Kosten, lieferte aber auch nur eine sehr geringe Ausbeute. Man erhielt nur etwa 30 %, ja bei ärmeren Erzen oft nur 15 bis 20 % des in den Erzen enthaltenen S, während der übrige Theil zu SO_2 verbrannte und die ganze Umgegend schädigte.

Seit 1850 traten an die Stelle der kleinen Calcarelli die grossen Calcaroni, bei denen der seitliche Luftzutritt zum Erzhaufen möglichst verhindert wird. Sie bestehen aus einer gemauerten und mit Gyps ausgekleideten Grube von 10 bis 20 m Durchmesser und 2,5 m Tiefe. Die geneigte Sohle hat ihre tiefste Stelle in der Frontöffnung von 1,20 m Höhe und 25 bis 50 cm Breite. Die Calcaroni stehen meistens an Berglehnen, so dass die hintere Seite in den Berg eingelassen ist und die vordere, die Arbeitsseite, frei liegt (Fig. 28).

Zur Beschickung des Calcarone mit S-Erz schichtet man die grössten Stücke nahe der Arbeitsöffnung und die kleineren nach den Seiten hin auf. Im Innern spart man durch vorsichtiges Packen einige senkrechte Kanäle aus, welche den Luftzug erleichtern sollen. Die Kuppe der Beschickung schliesst sich an den Kranz der Umfassungsmauer in leichtem Bogen an und wird durch Erzklein möglichst dicht hergestellt.

Um einen Calcarone anzuzünden, wirft man brennende, mit S getränkte Strohbündel in die Luftschächte. Nach einigen Stunden schliesst man alle Oeffnungen und überlässt den Calcarone 7 bis 9 Tage sich selbst. Während dieser Zeit schreitet der Brand von oben nach unten fort. Man hat nun durch Löcher, welche in der vorderen Gypswand angebracht sind, den Luftzutritt zu regeln und auch für den Aus-

tritt des Wasserdampfes und der Verbrennungsprodukte zu sorgen. Sowie sich hinter der Stirnwand eine genügende Menge S angesammelt hat, durchbohrt man dieselbe und lässt den S ausfliessen. Man fängt denselben in nassen Holzformen auf und bringt ihn in Broten von 50 bis 60 kg in den Handel. Die ganze Operation in einem Calcarone dauert je nach seiner Grösse, der Natur der Erze und der Jahreszeit 30 bis 90 Tage.

Ausbringen. Der Verbrauch an S, dessen Verbrennung die zum Ausschmelzen des übrigen erforderliche Wärme liefert, hängt von mannigfachen Umständen ab. Er ist besonders gross, wenn das Erz feucht ist oder viel Gyps enthält, oder wenn während des Brandes heftige Regengüsse stattfinden. Bei gut geführter Operation mit einem Erze, welches 25% S, 70% mergeligen Kalkstein und 5% H_2O enthält, sollte nach kalorimetrischer Berechnung (Frémy, Encycl. 5. 43)

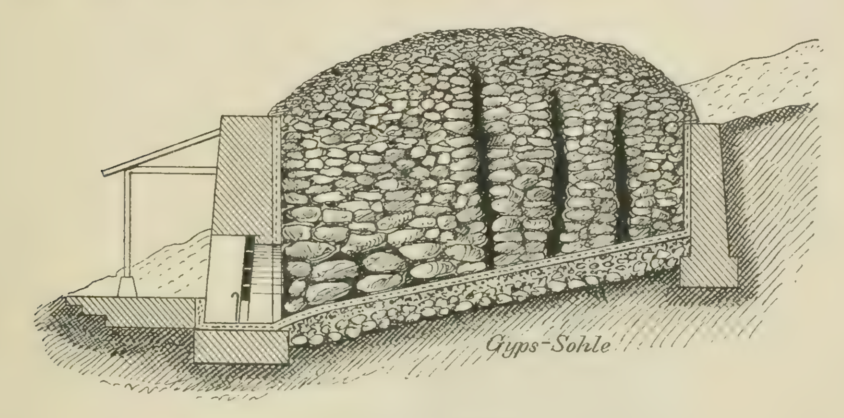


Fig. 28. Calcarone.

die Verbrennung von einem Neuntel des S hinreichen, um vier Fünftel des S auszuschmelzen; in Wirklichkeit werden aber ein Drittel bis zwei Fünftel verbraucht, so dass man nur auf ein Ausbringen von 60 bis 65% rechnen darf.

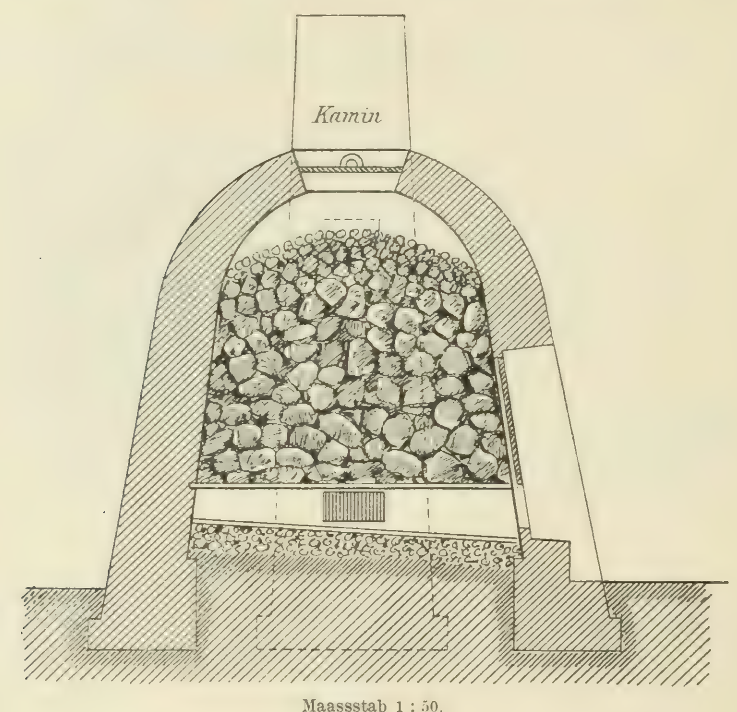
Eine verbesserte Form der Calcaroni ist der viel benutzte Gill-Ofen (Fig. 29). Nach H. Grüneberg (Ch. Ind. 1893. 211) wendet man neuerdings Ringöfen mit 6 Kammern an, in denen durch systematische Führung der Verbrennungsgase eine noch grössere Ersparniss an S-Gestein erzielt wird. Der Verlust beträgt in diesem Ofen nur noch 25% des im Gestein enthaltenen S. Ausserdem haben dieselben die Schäden bedeutend verringert, welche die älteren Oefen in der Vegetation der Umgegend anrichteten.

Andere Gewinnungsmethoden. Um die grossen Verluste und die Belästigung der Nachbarschaft, welche die Calcaroni verursachten, zu vermeiden, hat man folgende andere Verfahrungsweisen benutzt:

Die sehr reichen S-Erze, welche man früher in Lercara fand, wurden einfach in gusseisernen Kesseln durch Holz- oder Torffeuer ausgeschmolzen (Barbaglia in Hofmann's Bericht 1875. 151).

Da hierbei die T. leicht höher stieg, als nöthig war, so kam Joseph Gill auf den Gedanken, das Ausschmelzen des S durch

Wasserdampf zu bewirken. Dieser Gill-Ofen findet sich abgebildet in den Annali di Agricoltura nel 1882, Roma 1884. 94. Man vergl. auch D. 265. 475. 1868 hat Thomas Payen einen Apparat dazu in die Industrie eingeführt. welcher die Anwendung von Wasserdampf von 4 Atm. Spannung gestattet. Derselbe besteht aus einem horizontalen Cylinder aus Schmiedeisen von ca. 8 m Länge und 80 cm Durchmesser, mit Schutzhülle aus Holz umgeben. In denselben werden sechs mit Erz beschickte Wagen geschoben, deren Boden durchlöchert ist. An einer Stelle des Cylinders ist ein Behälter angebracht zur Auf-



Maassstab 1 : 50.

Fig. 29. Gill-Ofen.

nahme des ausfliessenden S. Nachdem der Apparat an beiden Enden geschlossen ist, lässt man Wasserdampf einströmen und regulirt dessen Spannung durch geeignete Armaturen auf 3 bis 3,5 Atm. Ueberdruck. Theoretisch würde schon eine Spannung von 2 Atm. genügen. Zu jeder Beschickung nimmt man 2 t Erz und macht täglich 6 bis 7 Schmelzen.

Der Gill-Ofen wurde durch R. Gill in Palermo noch mit einer Reinigungskammer versehen (Italien. Pat. von 1891).

Eine andere Form dieses Verfahrens ist in Lercara in Gebrauch: Zur Aufnahme des auszuschmelzenden Erzes dient ein vertikaler, nach unten konisch sich erweiternder Behälter, dessen Wandungen durchlöchert sind. Derselbe steht in einem weiteren Behälter von 3,20 m Höhe und 1,20 m Durchmesser, welcher den Wasserdampf um den

ganzen Schmelzkörper herum führt. Unter diesem Apparat, der durch einen Rost abgeschlossen ist, befindet sich ein leicht auswechselbarer Behälter aus Gusseisen zur Aufnahme des geschmolzenen S. Zu jeder Beschickung nimmt man 3500 kg Erz und macht 7 bis 8 Schmelzungen im Tage.

Ch. Ledoux (Mém. sur l'exploitation et le traitement des minérais de soufre en Sicile; Frémy, Encycl. 5. 47) berichtet, dass man in Lercara in jedem Apparate 24 t Erz in 24 Stunden ausschmilzt und dazu 600 kg Kohlen verbraucht. Das ausgeschmolzene Erz enthält nur noch 2% S. Das dort behandelte Erz enthält 22% S, von dem man nahezu 21% ausbringt, während der Calcarone nur 15% liefert.

Wenn man das Ausbringen durch Wasserdampf auch auf 90% des in den Erzen enthaltenen S steigern kann, so hat man doch zu beachten, dass in Sicilien 60 Lire kein seltener Preis für die Tonne Steinkohlen ist und dass auch die Beschaffung der erforderlichen Apparate unverhältnissmässige Kosten verursacht. Das Verfahren ist deshalb auch an manchen Orten wieder aufgegeben worden.

In der Romagna findet sich der S mit bituminösen Substanzen gemischt. Die Behandlung dieser Erze im Calcarone liefert einen schwärzlich aussehenden S; daher gewinnt man denselben hier durch Destillation.

Früher benutzte man dazu Thonkrüge von 20 l Inhalt, welche durch direktes Feuer erh. wurden und welche mit einer Vorlage in Verbindung standen. Jetzt wendet man gusseiserne Retorten und ebensolche Vorlagen an, und endlich, um an Brennmaterial zu sparen, gusseiserne Destillationskessel mit Vorwärmung der zu behandelnden Erze durch die abgehenden Feuergase. Man rechnet auf ein Ausbringen von 90% des in den Erzen enthaltenen S. Der Rest geht durch Bildung von SO_2, CS_2, Gyps und Schwefelcalcium verloren.

Der S führende Mergel in Swoszowice bei Krakau enthält im Mittel 14,5% S. Man unterwarf das Erz früher der Dest. in schräg in einem Ofen liegenden Retorten aus Gusseisen und gewann dadurch 10% S aus dem Erz. Für je 700 bis 800 kg S verbrauchte man 800 bis 900 kg Kohlen. Trotzdem die Kohlen dort sehr billig sind, ging man zum Ausschmelzen mittelst Wasserdampf über.

H. C. Bollmann machte 1867 den Vorschlag, den S aus armen Erzen und Erzschliech mittelst CS_2 auszuziehen. Moussu konstruirte einen Apparat dafür, welcher 1868 in Bagnoli bei Neapel aufgestellt, aber bald wieder verlassen wurde. Eine Abbildung desselben findet sich in F. Kuhlmann, Note sur l'extraction du soufre en Sicile. Lille 1868. Sehr vollständige Zeichnungen der Apparate zur Extraktion des S mittelst CS_2, welche auf der Grube Talacchio 1876 in Gebrauch waren, finden sich in den Annali di Agricoltura, Roma 1879. **10.** 170. Nach Stanislaus Mrowec (Der Schwefelkohlenstoff in Swoszowice. D. 1879. **232.** 86) werden in Swoszowice Posten von 3250 kg S-haltigem Mergel mit CS_2 behandelt, wobei 0,8 bis 0,5% des letzteren verloren gehen. Der ausgelaugte Mergel enthält nur noch 0,5% S.

Balard schlug 1867 vor, den S aus Erzen durch Erhitzen derselben in einer Salzlsg. auszuschmelzen. Dubreuil und Ch. Depérais benutzten dazu 1868 eine Chlorcalciumlsg. De la Tour de Breuil (C. r. **93.** 456; Ch. Ind. 1881. 378) nahm diese Versuche wieder

auf. Er benutzte eine 120° heisse, 66°/oige Chlorcalciumlauge und erhielt S mit nur 1 bis ½ °/o Verunreinigung zu etwa 5 Franks Kosten für 1 t.

Einen anderen Apparat zur Extraktion von S schlug L. Labois in Paris vor (Am. Pat. 485 634 v. 8. Nov. 1892).

2. Aus Pyrit. Der Schwefelkies, FeS_2, geht durch Erhitzen bei Luftabschluss unter Abscheidung von S in Schwefeleisen, FeS, über. Man benutzt diesen Vorgang in Gegenden, welche weit von den Schwefelindustriezentren entfernt liegen.

In Fahlun in Schweden wird Schwefelkies in Schachtöfen durch Verbrennung eines Theils des überschüssigen S geröstet. Der sublimirte S wird in Holzkammern aufgefangen. Im Harz reinigt man den durch Rösten von Pyrit und Kupferkies erhaltenen S durch fraktionirtes Erstarren. In Schlesien glüht man Schwefelkies in Retorten von sargähnlicher Form. In den Vorlagen sammelt man 13 bis 15°/o S. In Böhmen wird der Rückstand eines ganz ähnlichen Prozesses in der grossen Fabrik von Starck auf Eisenvitriol und rauchende Schwefelsäure verarbeitet. Nach Payen brachte man hier aus 1800 kg Pyrit 252 kg S aus zum Gestehungspreise von 8,40 Mark für 100 kg. In Frankreich richtete Perret 1865 einen Ofen ein, welcher im oberen Theil Retorten zur Gewinnung von S enthielt. Der Rückstand wurde im untern Theil unter Luftzutritt völlig abgeröstet, um die SO_2 zur Fabrikation von H_2SO_4 zu benutzen. Vergl. auch A. Buisine, D.P.A. v. 15. Aug. 1893.

Der Pyritschwefel ist meist orangegelb und enthält As und Tl.

3. Aus Gasreinigungsmasse. Alle Steinkohle, welche zur Gasbereitung dient, enthält Pyrit, dessen überschüssiger S sich zum grösseren Theil in der Gasreinigungsmasse ansammelt. Die letztere besteht aus Eisenhydroxyd und Sägespähnen und kann durch wiederholten Gebrauch und Regenerirung bis zu 40°/o, ja nach Davis bis zu 65°/o freien S aufnehmen. Folgende Formeln deuten die dabei stattfindenden Reaktionen an:

$$Fe_2O_3 . 3H_2O + 3H_2S = 2FeS + S + 6H_2O$$
$$2FeS + O_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 . 3H_2O + 2S$$

Die Extraktion dieser Masse mittelst CS_2 (Kunheim bei Berlin) liefert wegen der gleichzeitig gegenwärtigen theerigen Substanzen einen schmutzigen S. Gerlach (D. 230. 61) destillirte den S mittelst überhitzten Wasserdampfes ab. Jetzt wird die Masse direkt abgeröstet und dadurch auf H_2SO_4 verarbeitet.

4. Aus Sodarückständen. Die Gewinnung des S aus den Rückständen des Leblanc-Prozesses, sowie aus SO_2 und H_2S und aus jedem dieser Gase einzeln hängt so innig mit anderen Prozessen zusammen, dass sie bei diesen letzteren besprochen werden wird.

Raffinirung des Schwefels. Der in Sizilien gewonnene Rohschwefel wird nach seinem Aussehen in sieben Klassen geordnet, welche von 4 bis 25 °/o Verunreinigungen enthalten. Die besseren Sorten ergaben nach Ch. Mène (Moniteur scientif. **1867**. 400) folgende Analysen:

	I	II	III	IV	V
Schwefel (in CS_2 lösl.) . . .	96,2 %	91,3 %	90,1 %	90,0 %	88,7 %
Schwefel (in CS_2 unlösl.) . .	— „	1,5 „	2,0 „	2,1 „	1,7 „
Bituminöse Substanz	0,5 „	0,7 „	1,0 „	1,1 „	1,0 „
Sand und Kieselsäure	1,5 „	3,3 „	2,3 „	2,8 „	5,5 „
Kohlensaurer Kalk (Cölestin) .	1,8 „	2,5 „	4,1 „	3,0 „	2,8 „
Verlust	— „	0,7 „	0,5 „	1,0 „	0,3 „

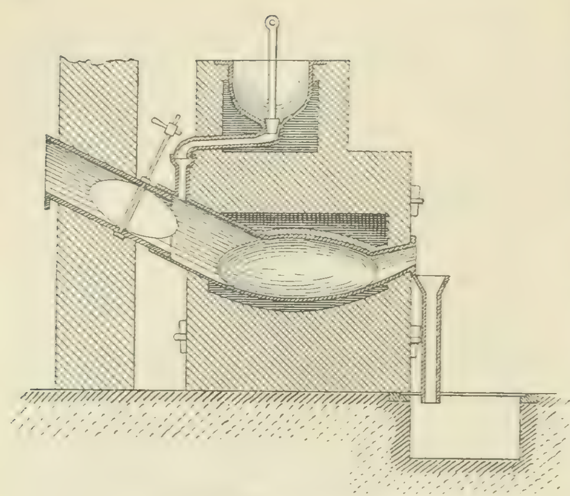
I und II Rohschwefel von Jalabert in Lyon. III Rohschwefel von Delacretaz in Vaugirard. IV Rohschwefel von Fayot in Marseille. V Rohschwefel von Sevin in Montpellier.

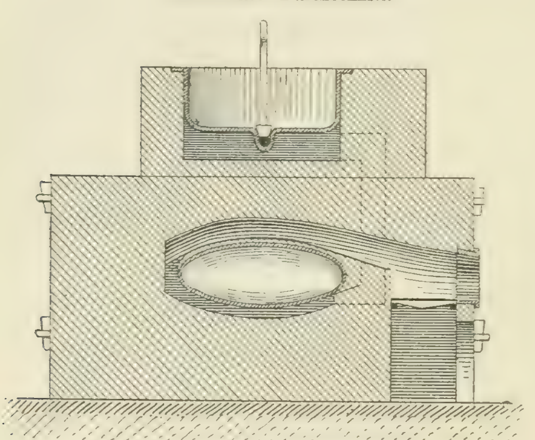
Um aus diesem Rohschwefel reinen S darzustellen, unterwirft man ihn der Sublimation. Der erste Apparat dazu wurde 1805 von Michel in Marseille eingerichtet und bestand aus einem Feuerraum, in welchem eine Muffel aus Gusseisen lag, die mit 500 kg Rohschwefel beschickt wurde, und einer gemauerten Kühlkammer von 100 cbm Inhalt zur Kondensation der S-Dämpfe. Feissat und Parry-Signoret verbesserten den Apparat dadurch, dass sie die abgehende Hitze des Feuers benutzten, um S in einem Kessel zu schmelzen, von dem aus die Muffel nach Bedarf gespeist werden konnte, ohne dieselbe zu öffnen.

Lamy verbesserte 1844 den Michel'schen Apparat. Er wendete zwei neben einander liegende Retorten aus Gusseisen von 1,5 m Länge und 0,5 m Durchmesser an und machte die Kühlkammer 7,5 m lang, 5 m breit und 2,5 m hoch. Der Speisekessel zum Schmelzen des Rohschwefels hatte meistens 1 m Durchmesser bei 1 m Tiefe. Die beiden Retorten werden abwechselnd mit je 300 kg geschmolzenem S beschickt und in 8 Stunden abgetrieben, so dass man aus beiden Retorten zusammen in 24 Stunden 1800 kg S abdest. Bei dieser Arbeit bleibt die T. in der Kammer stets über 112°, so dass der kondensirte S darin schmilzt. Von der tiefsten Stelle am Boden der Kammer wird der raffinirte S abgezogen und mittelst Holzformen in Stangen gegossen.

Will man Schwefelblumen darstellen, so darf die T. in der Kammer 110° nicht überschreiten. Um diese niedere T. einzuhalten, beschickt man die Retorten nur mit je 150 kg S und macht in 24 Stunden nur zwei Operationen.

Déjardin hat der Retorte eine linsenförmige Gestalt gegeben mit etwas nach aufwärts gerichtetem Reinigungshals und ebenso ansteigender Austrittsröhre für die S-Dämpfe. Die letztere steht durch eine sich erweiternde Röhre mit Flügelklappe mit der Kühlkammer in Verbindung. Diese Form der Retorte hat den Zweck, die S-Verluste zu vermeiden, welche an der Frontöffnung der früheren Retorten vorkamen, und eine möglichst grosse Heizfläche zu schaffen. Deshalb gab man der Linse einen grossen Durchmesser und nur geringe Höhe. In der Fabrik von Bailly hat die Linse einen Durchmesser von 1,66 m und nur 46 cm Höhe in der Mitte. Die Reinigungsöffnung ist 24 cm breit und 18 cm hoch. Der Hals der Retorte ist 78 cm breit und 43 cm hoch. Die ganze Länge des Gussstücks, welches vorn und hinten aus dem Ofen herausragt, ist ca. 2 m. Die Feuerung mit etwa 50 cm im Quadrat Rostfläche ist seitlich angebracht. Das Feuer erh. zuerst die obere Seite des Halses und der Linse und dann die untere, und entweicht unter dem trogartigen Vorwärmer nach dem Kamin (Fig. 30). Zwei solcher Retorten speisen eine Kühlkammer von 300 cbm. In vier Operationen zu je 600 kg S liefern die beiden Retorten in 24 Stunden 4800 kg raffinirten S.


Senkrechter Durchschnitt.


Senkrechter Durchschnitt, rechtwinklig zum ersten.

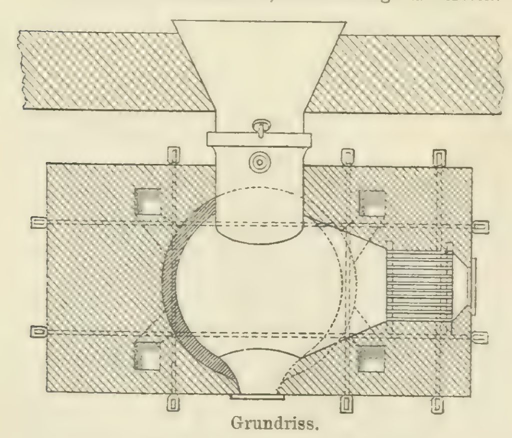

Grundriss.

Fig. 30. Déjardin's Apparat.

Für Schwefelblumen dient eine Kammer von 600 cbm Inhalt, in welche in 24 Stunden nur 2400 kg S aus einer einzigen Retorte geschickt werden.

Für je 100 kg raffinirten S verbraucht man 14 bis 22 kg Kohlen; in der Fabrik von Boude (Les raffineries de soufre de Marseille, 1876) in Marseille sogar bis zu 30 kg. Die dortigen Kühlkammern werden bis zu 14 m lang, 8 m breit und 9 m hoch gebaut.

Der Verlust an S durch die Raffinirung beträgt bei schlechtem Rohschwefel 3 bis 4%. In der Fabrik von Wyndt-Aerts in Merxem bei Antwerpen, wo ein Déjardin'scher Ofen benutzt wird, beträgt der Verlust nur 2,24%, in welchen die Verunreinigungen des Rohschwefels von 1,5% eingeschlossen sind, so dass der wirkliche S-Verlust sich auf 0,74% reduzirt. Jährlich werden hier 1500 t S raffinirt.

Die Société générale des Soufres de Paris hat dem Apparat zur Fabrikation von Schwefelblumen 1888 noch eine etwas andere Gestalt gegeben (Chem. Ind. 1889. 103). Henry Fish (D.R.P. Nr. 62216 v. 5. Mai 1891) schlug eine gusseiserne Retorte einfacher Konstruktion vor.

In deutschen Raffinerien benutzt man einen sehr viel einfacheren Apparat. Derselbe besteht aus zwei gusseisernen Kesseln von 1 m Höhe und 1 m Durchmesser, welche durch ein ebenso weites Knierohr mit einander in Verbindung stehen. Der eine Kessel dient als Retorte, die durch ein Bodenfeuer nur an den Seiten erh. wird, und der andere, etwas tiefer stehende, als Vorlage zur Aufnahme des kondensirten S. Dieselbe ist durch Mauerwerk geschützt, um den raffinirten S flüssig zu erhalten, bis er abgezogen wird.

Die unvollkommen entschwefelten Rückstände der Retorte werden in Schwefelsäurefabriken abgeröstet.

In Radoboj in Kroatien stellt man hauptsächlich Schwefelblumen dar. Als Retorte dient ein gusseiserner Kessel, von dem die S-Dämpfe durch ein gerades Aufsatzrohr in eine Holzkammer gelangen, in welcher sich die Schwefelblumen absetzen. Am Ende der Kammer ist eine von oben bis nahe zum Boden und darauf eine von unten bis nahe an die Decke reichende Wand angebracht zum Auffangen der minder reinen Produkte. Aus der Kammer treten die Dämpfe noch in einen letzten kleinen Kühlapparat in Gestalt einer Tonne. Die Kammer enthält 75 cbm. Zu jeder Beschickung nimmt man 60 kg Rohschwefel und erhält daraus 38 kg reine Schwefelblumen aus dem ersten Theil der Kammer, 4 bis 6 kg unreine (SO_2-haltige) Schwefelblumen, 10 bis 12 kg Rückstand und 6 kg Abfälle und Verlust. Im Tage macht man eine bis drei Operationen und verbraucht zu jeder etwa 125 kg Torf.

Von anderweitigen Methoden, S zu raffiniren, ist noch der Vorschlag zu erwähnen, S durch überhitzten Wasserdampf zu dest. (Dubois, D.R.P. Nr. 41718; D. **267**. 320. Abbildung des ganzen Apparates in den Ann. di Agricoltura nel 1889, Firenze **1890**. 63).

Die im Handel vorkommenden Schwefelblumen enthalten stets SO_2 und H_2SO_4 und werden durch Auswaschen mit H_2O davon befreit [1]).

Prüfung des Schwefels. Um S auf seine Reinheit zu prüfen, begnügt man sich gewöhnlich damit, etwa 10 g zu verbrennen und den Rückstand zu wägen. Man kann das Muster auch in einer Glasröhre in einem Strom inerten Gases sublimiren und die Menge des Sublimationsproduktes wägen. Für genauere Analysen bedient man sich des reinen CS_2 als Lösungsmittels (H. Macagno, Ch. N. **43**. 192; Lunge, Taschenbuch **1892**. 110; Jurisch, Handb. d. Schwefelsäurefabr. **1893**. 7).

Eine ausführliche Arbeit über Verunreinigungen des käuflichen S hat O. Rössler im A. P. **1887**. 845 veröffentlicht.

Eigenschaften des Schwefels. S (AG. 32) besitzt in seinem gewöhnlichen Zustande eine hellgelbe Farbe, welche bei — 50° fast verschwindet, beim Erhitzen bis + 100° aber dunkler wird. Er lässt sich leicht pulverisiren, SG. 1,98 bis 2,06. S schmilzt bei 111°, nach anderen Angaben bei 113 bis 113,5°, zu einer dünnflüssigen, gelben Flüss., beginnt bei 160° dickflüssiger und pomeranzengelb zu werden, wird bei 220° zäh und röthlich, zwischen 240 und 260° sehr zäh und rothbraun, über 340° wieder etwas flüssiger, bis er, ohne seine dunkle Farbe zu verlieren, bei 448,4° (nach Regnault) zu sieden beginnt, und sich in dunkelrothbraune Dämpfe verwandelt. Callendar und Griffiths (Ch. N. **63**. 1) fanden den Sied. des S bei 444,5°. Das Vol.-Gew. dieses Dampfes, auf H bezogen, ist 96,

---

[1]) Ueber Verbesserungen an den hier beschriebenen Apparaten der Schwefelindustrie ist während der letzten zehn Jahre Nichts bekannt geworden. Abbildungen derselben finden sich in Ch. Ledoux, Mém. sur l'exploitation . . . Paris 1875, am vollständigsten in Frémy, Encycl. chimique. 5. von E. Sorel (Paris 1883), ferner in Lunge, Sodaindustrie.

erst bei 800° geht er in wirkliches S-Gas über vom Vol.-Gew. 32. S-Dampf geht durch plötzliche Abkühlung sofort in den festen Zustand über und liefert die sogen. S-Blumen.

Wenn man bis auf 230° erh. S durch Eintauchen in H_2O plötzlich abkühlt, so erhält man ihn weich und plastisch, und er kann in diesem Zustande zu Abdrücken von Medaillen und Gravirarbeiten benutzt werden. Da er nach einigen Tagen seine ursprüngliche Härte wieder erlangt, so können die Abdrücke wieder als Matrizen zur Anfertigung sehr reiner Formen dienen.

S ist ein Nichtleiter der Elektrizität. Er löst sich nicht in H_2O, sehr wenig in absolutem Alk. und Ae., weit leichter in erw. fetten und flüchtigen Oelen (zu S-Balsam) und in flüss. Kohlenwasserstoffen, leicht in Chloroform, Chlorschwefel und namentlich in CS_2. Nach A. Cossa lösen 100 Thle. CS_2

bei 15°	38°	48,5°
37,15	94,57	146,21 Thle. S

Aus solchen Lsgn. kryst. er in durchsichtigen Rhombenoctaëdern vom SG. 2,07.

Wenn man geschmolzenen S theilweise erstarren lässt, so erhält man ihn in durchsichtigen rhombischen Prismen vom SG. 1,96, welche aber bald trüb werden und in ein Aggregat von Rhombenoctaëdern übergehen.

Wegen sonstiger Modifikationen des S vergl. Engel, C. r. 1891. **112**. 866, Ch. Z. Rep. **1891**. 133, 134. Fr. Krapp, Ch. Z. 1888. **12**. 1019, fand bei seinen Untersuchungen über das Ultramarin, dass der schwarze S von Magnus eine Mischung aus S und schwarzen Zersetzungsprodukten des beigemischten Oels ist.

S ändert sein spez. Vol. mit der T. (M. Toepler, A. ch. **1892**. 169).

S löst sich beim Kochen mit HNO_3 oder Königswasser, ferner beim Kochen mit Natron- oder Kalilauge, mit Lsgn. von S-Alkalien oder Schwefelcalcium, mit Lsgn. mancher Sulfosalze (z. B. der Verbindung Sb_2S_3, Na_2S, welche dadurch in Sb_2S_5, Na_2S_3 übergeht), und endlich mit schwefligsauren Alkalien, welche dadurch in Thiosulfate übergeführt werden.

S entzündet sich an der Luft bei 250° und verbrennt mit blauer Flamme zu SO_2, welche aber, wenn die Verbrennung in höherer T. vor sich geht, meistens auch etwas H_2SO_4 enthält.

Anwendung. Die grösste Menge S dient zur Fabrikation von H_2SO_4, ferner zur Fabrikation von SO_2 und der Salze dieser beiden Säuren, von Thiosulfaten, CS_2; zur Bereitung des Schiesspulvers, der Zündmittel und der Schwefelfäden; zur Herstellung von Zinnober, Musivgold und andern S-Metallen; zur Fabrikation von Ultramarin; zum Vulkanisiren von Kautschuk und Guttapercha.

Eine Mischung aus 100 Thln. Drehspähnen von Gusseisen mit 3 bis 15 Thln. S-Blumen und 3 bis 5 Thln. Salmiak, mit etwas H_2O befeuchtet, liefert einen ausgezeichneten Eisenkitt zum Dichten von Flanschen und Muffen.

Geschmolzener S bildet mit den meisten S-Metallen eine homogene Mischung, welche sich beim Erkalten ausdehnt und daher zu Dichtungen und Abgüssen sehr geeignet ist. Diese Masse ist als „Spence-Metall" bekannt, hat SG. von 3,4 bis 3,7, einen sehr geringen Ausdehnungskoëffizienten, und schmilzt bei 156 bis 170°. Es wird durch Säuren in der Kälte fast gar nicht angegriffen.

S wird benutzt zum Bleichen der Seide, zum Ausschwefeln der Wein- und Bierfässer, in denen man S-Fäden abbrennen lässt, zum Schwefeln des Hopfens und des Weines. Sehr grosse und ausgedehnte Anwendung findet S zur Bekämpfung der Traubenkrankheit.

Sehr fein gepulverter S entwickelt schon von 16° an S-Dämpfe, die bei 45 bis 50° so bedeutend zunehmen, dass man an der Innenwand eines über den erw. S gestülpten Glastrichters das Sublimat deutlich wahrnehmen kann.

Eine betrügerische Verunreinigung der im Handel vorkommenden S-Blumen durch gemahlenen S lässt sich durch das Mikroskop nachweisen.

Wirthschaftliches und Statistik. 1. Vorrath. Die S-Minen Siziliens werden seit länger als 300 Jahren ausgebeutet (Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, Wien **1887**. 603; Iron 1888. **32**. 264); bis 1820 war aber nur geringer Export. 1885 schätzte man die überhaupt auf Sizilien vorhanden gewesene S-Menge auf 65 000 000 t. Davon waren gewonnen worden:

bis 1831 etwa 2 000 000 t
von 1831 bis 1885 etwa 8 300 000 t,

entsprechend ungefähr 15 000 000 t reichen Schwefelerzes. Giorgio Spezia schätzt den S-Vorrath Siziliens auf 54 000 000 t, und nimmt an, dass zur Bildung dieser

S-Lager 10 000 Jahre erforderlich gewesen sind. Wenn man eine jährliche Produktion von 400 000 t voraussetzt, so würde der jetzt noch vorhandene S-Schatz Siziliens noch länger als 100 Jahre ausreichen.

Der Vorrath anderer S-Lager, und namentlich des Pyrits, entzieht sich jeder Berechnung.

2. Schwefelgewinnung. Die S-Gewinnung auf Sizilien hält sich in primitiven Formen, weil auf der Insel kein Brennmaterial vorhanden ist, und die importirte Steinkohle so theuer zu stehen kommt, dass man immer wieder zum S als Brennmaterial zurückgreift. Trotzdem ist man bei tiefer dringendem Bergbau gezwungen, zur Fortschaffung des Grubenwassers Pumpen aufzustellen, deren Betrieb Steinkohlen erfordert. Nach den Annali di Agricoltura, Firenze **1890**. XLVI. standen 1888 auf den Gruben 78 Dampfmaschinen mit zusammen 1179 Pferdestärken im Betriebe.

Ausserdem ist die S-Gewinnung in Sizilien mit einem sehr komplizirten Abgabensystem belastet. Der Grundbesitzer verpachtet seine Mine auf kurze Zeiten gegen eine Abgabe von 20 bis 50 % des erzeugten Rohproduktes; die mittlere Pacht beträgt etwa 25 %. Folglich beutet der Pächter nur die reichsten Stellen aus und lässt die minder reichen unberührt. Nachdem die S-Gewinnung in Sizilien 1838 zum Monopol gemacht, und die Ausbeutung desselben 1839 dem Hause Taix-Aycard et Cie. in Marseille übertragen worden war, betrieb dasselbe unter dem Namen der Società privilegiata per la fusione dello Solfo in Italia die Dampfschmelzen auf eigene Rechnung in der Weise, dass sie sich durch eine Quote des erzielten Rohproduktes bezahlt machte, während der Rest dem Eigenthümer der Solfare verblieb. Diese Quote wechselte nach der Natur des verarbeiteten Minerals; in der Solfare della Croce betrug sie 32 %, in Madore, Montedoro und Sommatino nur 29 %. 1888 (Iron 1888. **32**. 264) bezogen die Grundbesitzer 10 bis 40 % des erzeugten Rohschwefels; die Grundsteuer betrug 36 % des Reingewinns; die Monopolabgabe wechselte von 12 bis 45 %, und der Ausfuhrzoll betrug 8 Mark für die Tonne S. Eine Schilderung der Arbeiter- und Produktionsverhältnisse auf Sizilien findet sich in Ch. Ind. **1892**. 337; **1893**. 77.

Ledoux (Mém. sur l'exploitation et le traitement des minerais de soufre en Sicile, Paris 1875) hat berechnet, dass von allem auf Sizilien vorhandenen S drei Fünftel gar nicht abgebaut oder bei Seite geworfen werden. Von den geförderten zwei Fünfteln gehen 35 % durch die Fabrikation verloren, so dass der wirklich gewonnene Rohschwefel nur ein Viertel des in den Minen vorhandenen S ausmacht.

Die Gewinnungskosten von 1 t Schwefelerz in Sizilien betragen nach den Annali di Agricoltura **1890**. CLXXI 5,10 Lire.

Daraus werden im Calcarone durchschnittlich 14,78 % Rohschwefel gewonnen. Für die Gewinnung von 1 t Rohschwefel sind erforderlich:

6765 kg Schwefelerz zu 5,10 Lire .	34,50 Lire
Arbeitslöhne am Calcarone . . .	4,30 „
Gestehungskosten von 1 t Rohschwefel .	38,80 Lire.

Von diesen 1000 kg Rohschwefel sind durchschnittlich 200 kg an den Grundherrn abzuliefern. Die Gestehungskosten, 38,80 Lire, beziehen sich also auf nur 800 kg Rohschwefel; demnach kostet die Tonne Rohschwefel 48,50 Lire am Calcarone. Bis zur Verschiffung desselben sind für 1 Tonne noch 61,90 Lire Kosten zu tragen.

3. Schwefelstatistik. Italien. Man schätzt, dass bis 1830 überhaupt 2 000 000 t S aus Sizilien gewonnen wurden.

Nach einer Zusammenstellung in den Annali di Agricoltura **1888**. CCIX. wurden in dem Zeitraum von 1830 bis Ende 1869 in Sizilien im Ganzen 4 240 809 t S gewonnen.

Nach der Statistica del Regno d'Italia **1868**. XLVI besass Italien 1864 im Ganzen 650 Schwefelminen, von denen 379 im Betrieb standen, und förderte in Sizilien 1 105 496 cbm, in der Emilia und der Marche 67 587 t Schwefelerz (SG. derselben 2 bis 2,5). Es wurden daraus in 4431 Calcaroni 181 300 t Rohschwefel im Werthe von 20 059 795 Lire gewonnen. In 8 Raffinerien wurden 8 980 t Rohschwefel (959 977 Lire) raffinirt, welche 8 225 t reinen S im Werthe von 1 295 174 Lire lieferten.

Während der zehn Jahre von Anfang 1870 bis Ende 1879 sind nach dem Annuario statistico italiano, Roma **1884**. 484, **1890**. 663 und den Annali di Agricoltura **1888**. CCIX und 741 im Ganzen folgende Mengen S gewonnen worden: In Sizilien 2 252 423; in Romagna und Marche 260 275; in Neapel und Calabrien 80 775 t; in ganz Italien 2 593 473 t im Werth von 304 426 485 Lire. Der Durchschnittspreis für 1 t betrug 117,34 Lire.

Die folgenden Tabellen sind denselben Quellen und der Revista del Servizio minerario nel 1890 entnommen und nach dem Annuario statistico italiano 1892 vervollständigt.

Schwefelproduction.

Jahr	In Sizilien			In der Romagna u. Marche	In Neapel und Calabrien	In ganz Italien			Gruben in Betrieb	Zahl der Arbeiter
	Menge t	Werth in 1000 Lire	Werth von 1 t Lire	t	t	Menge t	Werth in 1000 Lire	Werth von 1 t Lire		
1880	312 921	31 401,6	100,35	30 530	16 222	359 663	36 465,6	101,39	280	25 083
1881	323 151	37 250,9	115,30	31 679	18 330	373 161	41 908,0	112,30	320	26 078
1882	394 093	41 379,8	105	29 765	22 060	445 918	46 642,5	104,60	352	32 431
1883	391 689	37 210,5	95	27 789	27 030	446 508	42 393,2	94,95	367	31 851
1884	367 712	32 726,4	89	27 575	15 750	411 037	36 522,0	88,85	393	33 030
1885	377 194	31 307,1	83	26 526	21 327	425 047	34 964,1	82,27	374	32 927
1886	326 657	24 891,3	76,20	23 274	24 412	374 343	27 962,3	74,70	403	29 875
1887	300 757	20 905,7	69,50	21 000	21 050	342 807	23 694,2	69,12	364	26 851
1888	322 042	21 512,4	66,80	19 254	35 242	376 538	25 013,0	66,43	362	28 888
1889	327 672	22 117,9	67,50	18 866	24 956	371 494	24 652,9	66,36	419	29 028
1890	328 024	25 461,0	77,99	21 131	19 782	369 239	28 265,3	76,55	504	30 503
1891	347 568			22 540	25 420	395 528			611	35 813

Ein Theil dieses Schwefels wird in Italien selbst raffinirt (Revista p. CXL):

Jahr	Anzahl der Raffinerien	Anzahl der Arbeiter	Produktion von raffinirtem Schwefel		
			Menge t	Werth in Lire	Wert von 1 t Lire
1890	16	255	50 537	5 055 540	100,03

Ueber die **Ausfuhr von S** aus Sizilien und Italien sind Angaben vorhanden im Report by the Juries of the Exhibition of 1862, der Statistica del Regno d'Italia **1868**. XLVII, den Annali di Agricoltura **1890**. CCXVIII, der Revista del Servicio minerario nel **1890**. 113, dem Ch. Soc. Ind. **1889**. 313; **1890**. 671, der Ch. Ind. **1893**. 77, die aber nicht übereinstimmen. Die folgende Tabelle ist aus dem Movimento commerciale del Regno d'Italia zusammengestellt worden:

Ausfuhr von Schwefel aus Italien
(in Tonnen zu 1000 kg).

Nach	1880	1885	1890	1891	1892
Frankreich	71 966	62 939	73 596	58 262	77 424
Grossbritannien	54 636	32 603	28 701	26 682	24 739
Deutschland	11 409	12 795	15 611	12 067	18 668
Oesterreich-Ungarn	7 419	10 685	16 594	15 491	13 499
Russland	7 749	10 153	14 388	12 753	11 186
Schweden und Norwegen	1 039	433	5 313	1 297	4 296
Dänemark	—	1 873	284	218	2 013
Belgien	4 349	12 678	7 241	5 241	5 582
Holland	3 991	1 157	1 596	1 831	2 466
Schweiz	52	522	2 523	1 860	1 225
Spanien }	19 084	201	6 456	7 727	9 437
Portugal }		17 659	18 929	7 310	11 241
Griechenland	5 271	15 347	15 207	11 327	12 887
Türkei	1 010	3 302	8 162	2 997	3 069
Nordafrika	49	741	76	958	146
Vereinigten Staaten Amerikas	98 815	105 689	111 198	101 579	89 558
Uebrigem Amerika	313	480	2 064	294	673
Australien	—	—	105	20	2 282
Uebrigen Ländern	—	—	665	1 464	691
Im Ganzen	287 152	289 257	328 708	269 377	291 082
Darin aus Sizilien	274 136	279 206	316 990	215 173	—

Einfuhr und Ausfuhr von Schwefel nach und aus Italien war nach dem Annuario statistico italiano **1889/90**. 463. **1892**. 573. folgende:

Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t	Werth der Ausfuhr in Lire	Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t	Werth der Ausfuhr in Lire
1880	219	287 150	33 596 784	1889	24	331 902	23 233 112
1885	45	289 257	26 033 130	1890	28	328 708	26 296 648
1886	57	300 881	24 973 123	1891	20	269 377	29 631 415
1887	32	279 628	20 972 100	1892	50	291 082	29 108 070
1888	30	323 790	23 150 956				

Die Verwendung des italienischen Schwefels ist aus folgender Tabelle aus den Annali di Agricoltura **1890**. CCXX ersichtlich:

Jahr	Produktion Italiens an Schwefel	Konsum im Ganzen							
		zur Industrie						zur Landwirthschaft	
		in Europa		in Amerika		im Ganzen			
	t	Menge t	%	Menge t	%	Menge t	%	Menge t	%
1870	203 874	105 420	52	37 292	18	142 712	70	61 162	30
1875	207 420	91 262	44	39 413	19	130 675	63	76 745	37
1880	359 663	119 326	33	96 472	27	215 798	60	143 865	40
1885	425 547	139 104	33	90 691	21	229 795	54	195 752	46
1888	376 538	120 000	32	115 000	31	235 000	63	141 538	37
1890	369 239								

Die Jahresproduktionen der übrigen Länder schwanken zwischen Null und 12 000 t Rohschwefel und Null bis etwa 5 000 t an raffinirtem S. In der folgenden Tabelle ist die S-Statistik aller Länder der Erde für 1890 zusammengestellt, die aber vielfach nur auf Annahmen beruht:

Schwefelstatistik der Erde für 1890.

Land	Jahr	Produktion t	Einfuhr t	Ausfuhr t	Verbrauch t	Auf den Kopf der Bevölkerung kg	Quelle
Italien	1890	369 239	28	328 708	40 559	1.34	Statistik
Spanien	1890	30 050	12 059	—	42 109	2,39	Statistik
Deutschland . . .	1890	1 915	17 594	849	18 660	0,38	Statistik
Oesterreich-Ungarn .	1890	100	15 801	2 500	13 401	0.32	Statistik
Russland	1890	4 914	19 656	—	24 570	0,22	Ch. Ind. **1892.** 442.
Schweden-Norwegen	1890	42	5 598	—	5 640	0,83	Handelsbericht
Dänemark	1890	—	362	—	362	0,16	Handelsbericht
Grossbritannien . .	1890	—	28 432	5 708	22 724	0,60	Statistik
Holland	1891	—	2 483	1 704	779	0,17	Statistik
Belgien	1890	—	42 309	4 232	38 077	6,24	Ch. Ind. **1892.** 138.
Frankreich . . .	1890	4 300	84 675	11 373	77 601	2,03	Statistik
Schweiz	1890	54	2 523	—	2 577	0,88	Handelsbericht
Griechenland . . .	1890	1 700	11 784	—	13 484	6.44	Handelsbericht
Türkei	1890	—	9 950	5	9 945	0,29	Annahme
Portugal	1890	—	18 929	—	18 929	3,96	Handelsbericht
Vereinigte Staaten Amerikas . . .	1890	Null	131 277	—	131 277	2,09	Statistik
Japan	1890	26 353	—	21 457	4 896	0,12	Handelsbericht
Alle übrigen Länder	1890	76 200	—	26 923	49 277	0,05	Annahme
Im Ganzen .	1890	514 867	403 460	403 460	514 867	0,348	

Die aus Sodarückständen gewonnene S-Menge ist in dieser Statistik nicht berücksichtigt worden. Nach R. Hasenclever (Ch. Ind. **1889.** 436) könnte dieselbe im Ganzen 180 000 t im Jahr betragen, wovon 142 000 t auf England entfallen würden. Nach Rothwell werden thatsächlich etwa 70 000 t S aus Sodarückständen gewonnen.

Jurisch.

Schwefelkohlenstoff.

Geschichtliches. Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffdisulfid CS_2, wurde 1796 von Lampadius entdeckt[1]) und in seinen Haupteigenschaften erkannt. Aber erst seit 1838 wurde er von Schrötter in grösseren Mengen (20 kg CS_2 in 12 Stunden) fabrikmässig dargestellt. 1843 nahm A. Parkes in England ein Patent auf Benutzung des CS_2 zum Reinigen von Guttapercha und anderen Gummiarten, und liess durch J. Fischer 1844 „viele Tonnen" CS_2 darstellen. Der Gestehungspreis betrug damals 560 Mark für 1000 kg.

In Frankreich beschäftigten sich Chaudelon und Perroncel, und bald darauf, seit 1848, auch Deiss mit der Fabrikation von CS_2.

In Deutschland hat Marquardt in Bonn seit 1850 die Fabrikation von CS_2 betrieben; ihm folgten 1857 Seyfferth in Braunschweig, 1862 Löwenberg in Hannover, dann Heyl und Zimmermann in Berlin.

Die Anwendung des CS_2 zu Extraktionszwecken wurde zuerst von Ferrand 1855 in Frankreich patentirt und dann von Deiss und Anderen weiter ausgebildet. Wenn es auch ein Irrthum ist, Deiss als den Schöpfer der CS_2-Industrie zu betrachten, so hat er sich doch um die Entfaltung derselben die grössten Verdienste erworben.

Darstellung. CS_2 entsteht, wenn man S-Dampf über mässig rothglühende Kohle leitet. Diese schon von Lampadius 1796 angegebene Methode wird gegenwärtig fast ausschliesslich zur Fabrikation von CS_2 benutzt. Es ist nicht unbedingt erforderlich, den S als solchen anzuwenden, sondern man kann auch S-Metalle benutzen, welche ihren S an die Kohle abgeben.

1. Darstellung aus Schwefel. Der von Perroncel und von Deiss zuerst benutzte Apparat hat das Vorbild für alle späteren Apparate abgegeben[2]). Derselbe besteht aus einer senkrecht in einen Ofen eingemauerten Retorte aus Gusseisen von 2 m Höhe und 30 cm innerem Durchmesser, welche auf festem Untersatz ruht und ringsum von der Flamme bespült wird. Die Retorte ist an ihrem oberen Deckel mit zwei Oeffnungen versehen. Durch die eine derselben wird ein beiderseits offenes, 5 cm weites Rohr (meistens aus Porzellan) eingeführt, welches bis beinahe auf den Boden reicht, und zur Einbringung des

---

[1]) Wir folgen hier wesentlich der Darstellung von O. Braun in Hofmann's Bericht **1875**. 260, mit sehr zahlreichen Litteraturnachweisen.

[2]) Derselbe ist in den meisten chemischen Technologien abgebildet. Wir geben daher seine weiter entwickelte Form nach Singer, siehe Seite 98.

S dient. Durch die andere, weitere Oeffnung wird die Retorte mit Kohle (meistens Holzkohle) beschickt. Nahe unter dem Deckel hat die Retorte noch einen angegossenen Hals, durch welchen die CS_2-Dämpfe in die Vorlage gelangen.

Da die CS_2-Dämpfe gewöhnlich mit S-Dampf gemischt sind, so muss die Vorlage so beschaffen sein, dass sie durch sich verdichtenden S sich nicht verstopfe. Man benutzte daher zuerst ein Bombon mit weiten Hälsen und 8 bis 10 cm weiten Verbindungsröhren. Der hierin sich verdichtende CS_2 floss in eine Florentiner Flasche ab, und aus dieser nach einer grösseren Sammelflasche über. Der im Bombon nicht kondensirte CS_2-Dampf gelangte in eine Kühlschlange, welche ihren Inhalt nach einem Sammelbehälter abfliessen liess.

In allen offenen Gefässen wird der CS_2, um seine Verdampfung möglichst zu verhindern, mit einer Schicht H_2O bedeckt gehalten.

Die Arbeit an einem derartigen Apparat ist folgende: Nachdem die Retorte bis zum oberen Rande mit Holzkohle (oder Koks) angefüllt, der Deckel aufgesetzt, die Verbindung mit dem Kühlapparat hergestellt, und durch das unter oder neben der Retorte entzündete Feuer die Kohle in derselben zum Glühen gekommen ist, wird durch das Porzellanrohr S in kleinen Stücken eingeworfen. Das Rohr wird dann sogleich mit einem Stopfen verschlossen. Der auf dem glühenden Boden der Retorte rasch verdampfende S verbindet sich, die glühende Kohle von unten nach oben durchstreichend, mit C, und der gebildete CS_2 wird im Kühlapparat verdichtet. Das Zuschütten des S geschieht alle 3 bis 10 Min., das Nachfüllen der Kohle alle 12 bis 24 Stunden, so dass der Betrieb kontinuirlich ist. Ein solcher Apparat liefert in 24 Stunden ungefähr 100 kg CS_2.

Der grösste Uebelstand dieses und aller ähnlich eingerichteten Apparate besteht darin, dass die Retorte oft gänzlich entleert werden muss, um die Rückstände von der Kohle und dem S zu entfernen. Hierbei leiden die Arbeiter sehr durch die Hitze und die Dämpfe des brennenden CS_2. Ausserdem verursacht dieses Reinigen der Retorte einen erheblichen Material- und Zeitverlust.

Um dasselbe weniger oft nöthig zu haben, brachte Deiss 1861 im Innern der Retorte einen Rost aus feuerfestem Material an, um in dem freien Raum unterhalb desselben die Rückstände an Kohle und S sich ansammeln zu lassen.

Da die Kondensationsvorrichtung der ersten Apparate sehr mangelhaft war, so hat Deiss auch diese verbessert: In seiner Fabrik zu Pantin stellte er vier Retorten aus feuerfestem Thon von 1,80 m Höhe und 50 cm innerem Durchmesser in einen Ofen und verband dieselbe mit 18 Kühlgefässen aus verzinktem Eisenblech (Frémy, Encyclopédie 5, 280; Ch. Ind. 1880, 8). Diese bestanden aus einer Glocke von 66 cm Durchmesser, welche auf ihrem Deckel ein Becken für Kühlwasser trug, und welche in einem weiteren mit H_2O gefüllten Becken stand, an dessen Boden der kondensirte CS_2 sich ansammelte (Fig. 31). Die zwölf ersten Gefässe waren in Gruppen von je vier geordnet. In den ersten derselben fand sich der verflüchtigte S vor. Die nicht kondensirten Dämpfe und Gase (namentlich H_2S) gingen durch einen Reiniger, wie man ihn in Leuchtgasfabriken benutzt, und dann zum Kamin.

Der ganze Apparat verbrauchte in 24 Stunden 500 kg S und brachte 90 % davon als CS_2 aus. In seinem französischen Patent 77 731 vom 5. September 1867 beschreibt Deiss noch eine Abänderung an seinem Apparat.

Gérard benutzte schon 1859 in der Fabrik zu Grenelle einen etwas grösseren Apparat mit seitlicher Zuführung des S mittelst eines geneigten Stutzens am Boden, der zugleich dazu diente, das Gekrätz aus der Retorte wöchentlich einmal zu entfernen, einer besonderen Vorlage zum Auffangen des verdampften S und einem Oberflächenkondensator für den CS_2. Von 275 kg S, welche in 24 Stunden in den Apparat eingingen, gewann er 35 kg als solchen zurück, 217 kg wurden wirklich in CS_2 übergeführt und lieferten 258 kg davon. An Holzkohle wurden 110 kg angewendet, wovon 41 kg in das Fabrikat übergingen.

In Swoszowice benutzte Stanislaus Mrowec einen dem Deiss-schen Apparat ähnlichen. Nur schützte er die gusseiserne Retorte inner-

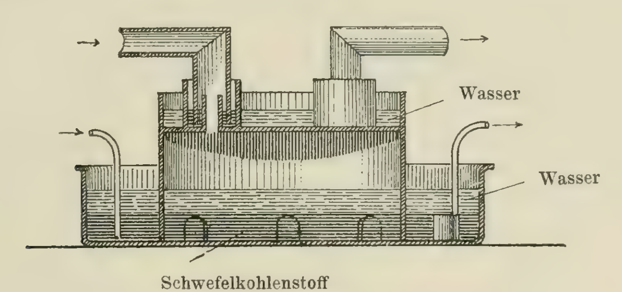


Fig. 31. Kondensationsvorrichtung am Apparat von Deiss.

lich und äusserlich durch einen feuerfesten Thonüberzug, was sich nicht bewährte. Man erzeugte dort in einem Apparat 400 kg, in einem anderen 230 kg CS_2 in 24 Stunden.

Der von Galy-Cazalat und Huillard 1857 gemachte Vorschlag (Engl. Pat. Nr. 2085 vom 31. Juli 1857), eine Retorte zu benutzen, in welcher durch Verbrennung eines Theiles der Kohle der Rest derselben zum Glühen käme, hat sich nicht bewährt, da die Verbindung des S mit dem C unter Wärmebindung stattfindet. Der Prozess nährt sich nicht selbst, sondern kommt ohne beständige Wärmezufuhr sehr bald zum Stillstand.

Als einen Fortschritt in der Fabrikation hat man es betrachtet, dass man den S nicht in fester, sondern in Dampfform in die Retorte treten lässt.

In neuerer Zeit ist die Literatur über die Fabrikation von CS_2 durch J. Singer (Soc. Ch. Ind. **1889**. 93, mit Abbildungen) bereichert worden. Sein Apparat, der in Fig. 32 abgebildet ist, und der mit einer Retorte in 24 Stunden 200 bis 250 kg CS_2 erzeugt, stellt eine Weiterentwickelung des Deiss'schen dar.

Gegenwärtig ist man zu einfachen, stets vertikalen Retorten aus Gusseisen zurückgekehrt, und betrachtet das Gusseisen einfach als Hülfsmaterial für die Fabrikation. Man macht die Wände der Retorte 5 bis 7,5 cm stark, und gewinnt aus einer Retorte, welche 1000 bis 2000 kg schwer ist, 20 000 kg und mehr CS_2. Dabei verwandelt sich das Guss-

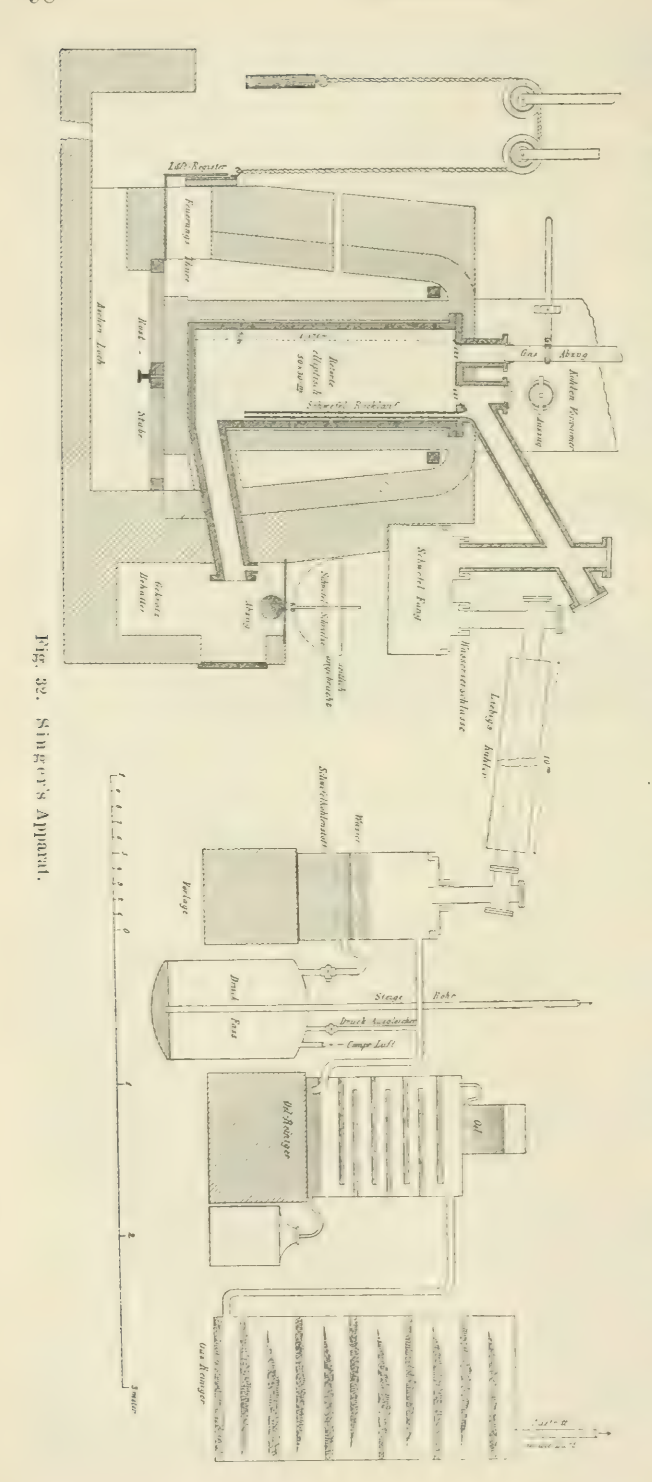


Fig. 32. Singer's Apparat.

eisen der Retorte unter erheblicher Vergrösserung des Volumens fast ganz in ein in verd. Säure sehr schwerlösl. Schwefeleisen. Bei unzweckmässiger Einmauerung oder schlechter Beschaffenheit des Gusseisens kann aber eine Retorte auch schon in wenigen Tagen unbrauchbar werden.

Bei der Fabrikation von CS_2 wähle man eine durchaus dichte, also gusseiserne Retorte, halte dieselbe mit möglichst reiner, aschenarmer und trockener Kohle (Holzkohle oder Koks) nahezu gefüllt, und lasse bei möglichst gleichmässiger mittlerer Rothglut Dämpfe von trockenem S darauf einwirken (W. Stein, Polyt. Centralblatt **1889**. 392; Sidot, C. r. 69. 1303 f.). Die Rückstände der Kohle und des S sind rechtzeitig aus der Retorte zu entfernen.

Wie wichtig das Innehalten der richtigen T. ist, zeigen die Versuche von Sidot mit 10 g eigens präparirter Holzkohle und 40 g S. Er beobachtete:

Bei T.	Abnahme an C g	Ausbeute an CS_2 g	CS_2 erzeugt für je 5 gr C-Abnahme g
Dunkelrothglut	5	17	17
Rothglut	6,3	29	23
Hellrothglut	7,5	19	12,7

Hiernach erscheint die T. der Kirschrothglut als die günstigste.

2. Darstellung aus Schwefelmetallen. Wenn Schwefelkies, FeS_2, der ja leicht die Hälfte seines S abgibt, mit Kohle geglüht wird, so entsteht CS_2. Dieser Reaktion ist der Gehalt des Leuchtgases an CS_2 zuzuschreiben, da Steinkohle stets etwas Schwefelkies enthält.

E. und L. Labois (Fr. Br. 132723 vom 15. September 1879; 133244 vom 18. Oktober 1879; Certif. d'add. vom 18. Oktober 1880, 31. März 1881, 4. April 1884, 5. Juni 1884; D. **238.** 321; Ch. Ind. **1880.** 271; Frémy, Encycl. 5. 284) haben einen Apparat patentirt, um Pyrit zuerst zur Fabrikation von CS_2 und den Rückstand durch völliges Abrösten zur Fabrikation von H_2SO_4 zu benutzen.

In ähnlicher Weise kann man, wie auch schon R. Wagner (Hofm. Ber. **1875**, 262) 1856 vorgeschlagen, Schwefelantimon und Zinkblende benützen. Auch SO_2, durch glühende Kohlen geleitet, liefert CS_2. So haben Régi und Desjardins in Toulouse (D.R.P. Nr. 36711 vom 10. Dezember 1885, 12) Alkalisulfat mittelst Kieselguhr und Wasserdampf zersetzt und die entwickelte SO_2 über glühenden Koks geleitet, um CS_2 zu gewinnen (Ch. Ind. **1886.** 347).

Aber alle diese Vorschläge und diejenigen von Köller und Bord in Limoges, Fr. Br. 35219 vom 26. Januar 1858, Géraud, Fr. Br. 139379 vom 28. Oktober 1880, Vial und Comp., Fr. Br. 170809 vom 29. August 1885, Parker und Robinson, Engl. Pat. 11099 vom 10. Juli 1889, haben keinen Eingang in die Industrie gefunden. Eine kleine Menge CS_2 wird auch aus dem rohen Handelsbenzol gewonnen (Ch. Ind. **1881.** 146, 222).

Reinigung des rohen Schwefelkohlenstoffs. Die Verunreinigungen des rohen CS_2 rühren theils vom S, theils von der zur Fabrikation benutzten Holzkohle oder Koks her.

Der rohe CS_2 enthält 8 bis 12 % S in Lsg. und ausserdem Kohlenstoffprotosulfür; ferner, da Holzkohle und Koks nicht aus reinem C bestehen, sondern ausser den Aschenbestandtheilen namentlich H und O enthalten, welche ebenfalls in Reaktion treten, auch noch H_2S und wahrscheinlich flüchtige Verbindungen von C, S und O, welche dem rohen Produkt einen höchst widerwärtigen Geruch ertheilen.

Die Menge der letztgenannten flüchtigen Verbindungen, welche sich durch eine starke Gasentwickelung während des Prozesses bemerkbar machen, wächst mit dem Gehalt der Kohle an H und O und an Feuchtigkeit. Dieselben verursachen nicht nur einen beträchtlichen S-verlust während der Fabrikation und erfordern besondere Kondensationsvorrichtungen, weil sie sonst die Nachbarschaft der Fabrik belästigen, sondern sie sind auch die Ursache, dass sich beim Reinigen des rohen CS_2 durch Destillation unter lebhafter Gasentwickelung ein Verlust herausstellt, der sich bis zu 25 % steigern kann. Deshalb muss

man die Kohle vor dem Gebrauch ausglühen, unter Luftabschluss erkalten lassen oder auch noch glühend in die Retorte bringen.

Der rohe CS_2 lässt sich nicht durch einfache Dest. reinigen, sondern erfordert gleichzeitig chemische Einwirkung von Reinigungsmitteln. Ueber die früher eingeschlagenen Methoden vergleiche man O. Braun in Hofmann's Ber. **1875**. 266; Sorel in Frémy's Encycl. 5. 285; Allary. Ch. Ind. **1881**. 259 und E. Obach, Ch. Ind. **1889**. 370.

Nach J. Singer (Soc. Ch. Ind. **1889**. 93; Monit. Scientifique, Paris **1889**. 530) reinigt man rohen CS_2 gegenwärtig auf folgende Weise: Ein Gefäss von 1,83 m Höhe und 76 cm Durchmesser, welches am Boden ein durchlöchertes Bleirohr in einigen Windungen enthält, wird mit rohem CS_2 halb gefüllt. Darauf drückt man Kalkwasser, welches den H_2S aufnimmt, durch das Bleirohr so lange durch die Flüssigkeit, bis es oben klar abläuft. Der so gewaschene CS_2 kommt dann in eine Destillirblase, wird hierin mit farblosem Oel (etwa 1 % seines Gewichtes) vermischt, mit etwas H_2O, dem man eine geringe Menge Bleizucker-Lsg. zusetzt, überdeckt, und im Wasserbade abdest. Diese Dest. über reines fettes Oel kann man nöthigen Falls noch einmal im H_2O- oder Dampfbade wiederholen. Das SG. des CS_2 beträgt nach Singer:

roh, vor dem Waschen mit Kalkwasser . .	1,292
nach dem Waschen mit Kalkwasser	1,289
nach der Dest. über Oel	1,286

A. Chenevier (L'union pharm. 32. 204) reinigt 1 l CS_2 mit 0,5 g Br.

Prüfung. Die häufigste Verunreinigung des CS_2 besteht in S. Man findet denselben, indem man ein Muster des CS_2 bei möglichst niedriger T., die man nur gegen Ende des Versuchs auf etwas über 100° steigern darf, verdampft, und den Rückstand wägt. Reiner CS_2 verdampft, ohne Rückstand zu hinterlassen.

H. Macagno (Ch. N. 1881. **43**. 138) in Palermo hat folgende Methode zur Bestimmung des CS_2 angegeben: Wenn man zu einer Lsg. von KOH in absolutem Alk. vorsichtig CS_2 zufügt, so entsteht Kaliumxanthat: $C_2H_5HO + HKO + CS_2 = KC_2H_5COS_2 + H_2O$. Uebersättigt man diese Lsg. mit Essigsäure und fügt dann eine geringe Menge Kupfersulfatlsg. zu, so bildet sich ein brauner Niederschlag von Kupferoxydxanthat, welcher sehr rasch in glänzend gelbe Flocken von Kupferoxydulxanthat übergeht. Dies letztere Salz ist unlösl. in H_2O und verd. Säuren. Für je 1 g CS_2 erhält man durch Glühen des Xanthats 0,518 g CuO.

Zu der CS_2 enthaltenden Flüss. fügt man aus einer Bürette Cu-Lsg., welche 12,47 g kryst. Kupfersulfat in 1 l enthält, bis man nach der Tüpfelmethode mittelst Kaliumeisencyanür einen Ueberschuss an Cu-Salz bemerkt. 1 cm verbrauchter Cu-Lsg. zeigt 0,0076 g CS_2 an.

Wegen Bestimmung kleiner Mengen H_2S im CS_2 vergl. E. Allary (Bl. **35**. 491) und E. Obach (Ch. Ind. **1882**. 370).

Kleine Mengen CS_2 selbst bestimmt A. W. Hofmann mit Hülfe von Triäthylphosphin (B. **13**. 1732; Ch. Ind. **1880**. 356); Sloane (Ch. N. **44**. 221; Ch. Ind. **1881**. 423) im Leuchtgas als Kupferxanthogenat.

Eigenschaften. Der rohe oder unvollständig gereinigte CS_2 bildet bei gewöhnlicher T. eine blassgelbliche Flüss. von äusserst widerwärtigem Geruch und SG. 1,293.

Der reine CS_2 (MG. 76, mit 15,8% C und 84,2% S) ist eine wasserhelle, dünnflüss. und leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüss. von durchdringendem, an Chloroform erinnerndem Geruch und aromatischem Geschmack. SG. 1,2684. Sied. 46,5°, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher T. stark. Die Dampfspannung der ges. CS_2-Dämpfe in mm Quecksilber ist nach Regnault:

T.	mm	T.	mm
0	127,91	50	857,07
10	198,46	60	1164,51
20	298,03	70	1552,09
30	434,62	80	2032,53
40	617,53	90	2619,08
46,5	760	100	3325,15

Er ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit fahl blauer Flamme zu SO_2 und CO_2. Der CS_2-Dampf (SG. 38 gegen H, oder 2⅔ Mal schwerer als Luft) entzündet sich äusserst leicht, nach Braun bei 170°, nach Frankland bei 149°, bei Berührung mit staubbedeckten Metallflächen aber zuweilen schon unter 100° [1]) (Pöpel, Ch. Z. **1891**). Derselbe bildet, mit 3 Vol. O oder der entsprechenden Menge Luft gemischt, ein sehr heftig explodirendes Gas und liefert 1 Vol. CO_2 und 2 Vol. SO_2 nach: $CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$. Diese beiden Gase können die Verbrennung nicht weiter unterhalten; fand dieselbe in Luft statt, so tritt zu jenen Gasen noch der N-Rest der Luft hinzu. Daher kann CS_2 zum Löschen von Kaminbränden oder Bränden in geschlossenen Räumen, wie Kellern, Magazinen, mit Vortheil benutzt werden. Ein Gemenge von CS_2-Dampf und Stickoxyd gibt beim Entzünden ein sehr starkes Licht, welches zu photographischen Zwecken angewendet worden ist (Delachanal und Mermet, C. r. **79**. 1078).

CS_2 verbindet sich nicht mit H_2O und löst sich darin nach Sestini nur bis zu 1%. Nach Page (Ch. N. 1880. **42**. 195; Ch. Ind. **1880**. 391) nimmt H_2O nur etwa 0,2% CS_2 auf. Dagegen ist er mit Alk., Ae. und ähnlichen Flüss. in allen Verhältnissen mischbar. Oele, Fette, Harze, Theer, Kautschuk, Guttapercha, Wachs, Kampher, S, P und J löst er in grosser Menge auf. Die Lsg. von J in CS_2 ist rosaroth.

Spezifische Gewichte der Lsgn. von S in CS_2 bei 15° [2])
(H. Macagno, Ch. N. **43**. 192).

100 Gewichtstheile CS_2 lösen Gewichtstheile S auf:

SG.	Grad Baumé	S	SG.	Grad Baumé	S	SG.	Grad Baumé	S
1,271	30,7	0	1,288	32,3	4,1	1,305	33,7	8,2
1,272	30,8	0,2	1,289	32,3	4,4	1,306	33,8	8,5
1,273	30,9	0,4	1,290	32,4	4,6	1,307	33,9	8,7
1,274	31,0	0,6	1,291	32,5	4,8	1,308	34,0	8,9
1,275	31,1	0,9	1,292	32,6	5,0	1,309	34,1	9,2
1,276	31,2	1,2	1,293	32,7	5,3	1,310	34,2	9,4
1,277	31,3	1,4	1,294	32,7	5,6	1,311	34,2	9,7
1,278	31,4	1,6	1,295	32,8	5,8	1,312	34,3	9,9
1,279	31,5	1,9	1,296	32,9	6,0	1,313	34,4	10,2
1,280	31,5	2,1	1,297	33,0	6,3	1,314	34,5	10,4
1,281	31,6	2,4	1,298	33,1	6,5	1,315	34,6	10,6
1,282	31,7	2,6	1,299	33,2	6,7	1,316	34,7	10,9
1,283	31,8	2,9	1,300	33,3	7,0	1,317	34,7	11,1
1,284	31,9	3,1	1,301	33,4	7,2	1,318	34,8	11,3
1,285	32,0	3,4	1,302	33,4	7,5	1,319	34,9	11,6
1,286	32,1	3,6	1,303	33,5	7,8	1,320	35,0	11,8
1,287	32,2	3,9	1,304	33,6	8,0	1,321	35,1	12,1

[1]) Ein Fall von Selbstentzündung ist in W. J. **1891**. 314 beschrieben; Zeitschr. f. angew. Chem. **1891**. 322.

[2]) Vergl. Lunge, Taschenbuch für Sodafabrikation. Berlin **1883**. 88, **1892**. 110.

SG.	Grad Baumé	S	SG.	Grad Baumé	S	SG.	Grad Baumé	S
1,322	35,2	12,3	1,346	37,1	18,1	1,370	39,0	25,1
1,323	35,2	12,6	1,347	37,2	18,4	1,371	39,1	25,6
1,324	35,3	12,8	1,348	37,2	18,6	1,372	39,1	26,0
1,325	35,4	13,1	1,349	37,3	18,9	1,373	39.2	26,5
1,326	35,5	13,3	1,350	37,4	19,1	1,374	39.3	26,9
1,327	35,6	13,5	1,351	37,5	19,3	1,375	39,4	27,4
1,328	35,7	13,8	1,352	37,6	19,6	1,376	39,4	28,1
1,329	35,7	14,0	1,353	37,7	19,9	1,377	39,5	28,5
1,330	35,8	14.2	1,354	37,7	20,1	1,378	39,6	29,0
1,331	35,9	14,5	1,355	37,8	20,4	1,379	39,7	29,7
1,332	36,0	14,7	1,356	37,9	20,6	1,380	39,8	30,2
1,333	36,1	15,0	1,357	38,0	21,0	1,381	39,8	30,8
1,334	36,1	15,2	1,358	38,1	21,2	1,382	39,9	31,4
1,335	36.2	15,4	1,359	38,1	21,5	1,383	40,0	31,9
1,336	36,3	15,6	1,360	38,2	21,8	1,384	40,1	32,6
1,337	36,4	15,9	1,361	38,3	22,1	1,385	40,1	33,2
1,338	36,4	16,1	1,362	38,3	22,3	1,386	40,2	33,8
1,339	36,5	16,4	1,363	38,4	22,7	1.387	40,3	34,5
1,340	36.6	16,6	1,364	38,5	23,0	1,388	40,3	35,2
1.341	36,7	16,9	1.365	38,6	23,2	1,389	40,4	36,1
1,342	36,8	17,1	1,366	38,7	23,6	1,390	40,5	36,7
1,343	36,8	17,4	1,367	38,8	24,0	1,391	40,6	37,2
1,344	36,9	17,6	1,368	38,8	24,3		(gesättigt)	
1,345	37,0	17,9	1,369	38,9	24,7			

CS_2 verbindet sich mit elektropositiven S-Metallen zu S-Salzen (Sulfokarbonate), z. B. $K_2S + CS_2 = K_2CS_3$.

Aus dem entsprechenden Pb-Salz erhält man durch Zerlegung mittelst H_2S die Sulfokarbonsäure H_2CS_3.

CS_2-Dämpfe wirken giftig auf den thierischen Organismus. Bei den meisten Personen, welche längere Zeit in einer CS_2 enthaltenden Atm. athmen, stellen sich Kopfweh, Erbrechen, Gliederschmerzen, zumal in den Beinen, und schliesslich eine Abschwächung aller Körper- und Geisteskräfte, namentlich des Gedächtnisses ein. Diese Erscheinungen steigern sich mit der Dauer des Einathmens, und machen den Organismus, der einmal an denselben gelitten, sehr empfindlich gegen wiederholte Einwirkungen des CS_2.

Anwendung. Bis 1850 wendete man CS_2 in grösseren Mengen fast nur zum Vulkanisiren und zum Lösen von Kautschuk an. Seitdem hat seine Anwendung in der Technik ausserordentlich zugenommen, und zwar in erster Linie wegen seiner Lösungsfähigkeit für viele Stoffe. Er dient (wobei er wiedergewonnen wird):

1. Als Lösungsmittel oder zum Mischen mit Chlorschwefel nach der Parkesschen Methode von 1846 zum Vulkanisiren des Kautschuks. 1857 gab Bacon ein Verfahren zum Umarbeiten alter Kautschukgegenstände an. Bolley empfahl 1860 eine Lsg. von Kautschuk in CS_2 als einen trefflichen Firniss für Landkarten, Globen, Etikette etc.; zur Herstellung des Kautschukleims.

2. Zur Extraktion von S aus armen Schwefelerzen, von Condy (Fr. Br. 64983) 1864 vorgeschlagen und 1867 von Bollmann empfohlen, wird nach den misslungenen Versuchen in Italien nur noch von Mrowec (D. 1879. **232**. 86) in Swoszowice bei Krakau ausgeführt. Rosway, Fr. Br. 146 254 vom 8. Dez. 1881.

3. Zur Extraktion von Gewürzen und aromatischen Oelen, die zuerst von Millon 1855, Deiss 1856 und Köller und Bord 1858 vorgeschlagen, von Bonière in Paris, Fr. Br. 35 499 vom 20. Febr. 1858, versucht wurde.

4. Zur Extraktion des Oels aus Samen und Fruchtkernen. Nach Tcherniac, Fr. Br. 143 169 vom 1. Juni 1881, können gewisse Oele bis 60 % CS_2 absorbiren. Hierher gehören Pflanzenöle und schwere Petroleumöle. Ein Paraffingehalt der letzteren soll sogar die Lösungsfähigkeit für CS_2 erhöhen. Deshalb benutzt auch Singer

flache Schichten solcher Oele, um die darüber hinstreichenden Endgase seines Apparates von den letzten Spuren von CS_2 zu befreien. Hieraus wird es verständlich, dass CS_2, im Ueberschuss angewandt, aus durchlässigen Körpern alles Oel und Fett völlig entfernt. Der erste Apparat dazu wurde 1850 von Payen beschrieben, und seitdem haben sich an der Entwickelung dieser Industrie namentlich Deiss, Löwenberg und Heyl betheiligt (vergl. O. Braun in Hofmann's Bericht **1875**. 260 ff.; Ch. Ind. **1881**. 225, Extraktion in Centrifugen). Das Abdestilliren des CS_2 aus der Oellsg. geschieht ohne Ausnahme zuerst mit indirektem Dampf, d. h. durch doppelten Boden oder Schlange, zuletzt mit direktem Dampf. Auf diese Weise gewinnt man das Oel aus Oliven und Olivenpresslingen, Raps, Rübsen, Leinsamen, Mohnsamen und Palmkernen[1]). Aus den Rückständen entfernt man den CS_2, indem man dieselben durch Wasserdampf auf 100° bringt. Der neueste Apparat zum Extrahiren von Oel aus Samen ist von Lever Brothers, D.R.P. No. 68175 vom 9. Juni 1891 angegeben, Ch. Ind. **1893**. 351.

5. Zum Entfetten und Reinigen von Pflanzen- und thierischen Fasern: Hanf, Flachs, Baumwolle, Wolle. Die letztere darf aber zur Entfernung der CS_2 nur auf 70° erh. werden.

6. Zur Gewinnung von Oel und Fett aus Stoffen, in denen es früher verloren war: fettigen Lumpen, Putzlappen, Putzwolle von Maschinen, Seifenschaum der Wollwäschereien — das hieraus gewonnene Fett kann zur Seifenfabrikation dienen —; ferner aus dem Glycerintheer der Pariser Stearinfabriken, wo derselbe als Nebenprodukt der Verseifung mit H_2SO_4 in namhafter Menge auftritt; aus den braunen Rückständen der Wagenschmiere, aus dem Sägemehl, welches zum Filtriren der mit H_2SO_4 raffinirten Oele gedient hat; aus den Rückständen der Talgkerzenfabrikation und den ausgepressten Fettgrieben.

7. Zum Ausziehen des Fetts aus Knochen, die zur Darstellung der Knochenkohle bestimmt sind. Man entzieht denselben 10 bis 12% Fett, welche durch Auskochen nicht zu gewinnen sind. Die so behandelten Knochen sind aber zur Darstellung der Gelatine unbrauchbar, weil die organische Substanz durch die Einwirkung des CS_2 und die darauf folgende Erhitzung auf 100° sich verändert.

8. Zur Reinigung von Talg, Stearin und des rohen Paraffins nach Alcan's Methode und des Bienenwachses.

9. Eine Lsg. von Wachs in CS_2 (Wachsfirniss) ist zur Bereitung von Wachspapier, sowie zum Ueberziehen von Gypsfiguren in Vorschlag gebracht worden.

10. Zum Auflösen von Theer z. B. aus Schafwolle von den Markstellen und von Asphalt aus bituminösen Gesteinen.

11. Zum Betriebe der CS_2-Dampfmaschine[2]) (vergl. z. B. Blumenberg, D.R.P. Nr. 14278, Ch. Ind. **1881**. 395).

Ferner wird CS_2 zu Zwecken benutzt, bei denen es wenig oder gar nicht auf seine Wiedergewinnung ankommt.

12. Zur Fabrikation von Ammoniumsulfokarbonat, Schwefelcyanammonium und Blutlaugensalz nach dem Verfahren von Tcherniak und Güntzburg.

13. Bei der Darstellung von Cyankalium aus Blutlaugensalz nach dem Liebig'schen Verfahren kann man nach H. Schwarz (W. J. **1863**. 332) aus dem Salzgemisch das Cyankalium mittelst CS_2 ausziehen, während Kaliumcyanat und Kaliumkarbonat darin unlösl. sind.

14. Die Salze der mittelst CS_2 hergestellten Xanthogensäure (Aethyldisulfokarbonsäure) wurden von Zöller zum Präserviren von Nahrungsmitteln, ferner von H. Schwarz zur Herstellung von explosiven Mischungen in Vorschlag gebracht.

15. Zur Bereitung des phönicischen Feuers (Fenian fire), einer Lsg. von P in CS_2, womit Brandgeschosse für gezogene Geschütze gefüllt werden.

16. Bei der galvanischen Versilberung setzt man dem Silberbade eine geringe Menge CS_2 zu, um sofort einen glänzenden Ueberzug zu erhalten.

17. Bei der galvanischen Vergoldung.

18. Zum Tödten von Ratten, Mäusen, Würmern und Insekten, namentlich

---

[1]) Extraktionsapparate finden sich abgebildet in Frémy, Encyclopédie 5. 53. 288, in Heyl, Fr. Br. Nr. 77293 vom 26. Juli 1867. Verbesserte Extraktionsapparate liefern Wegelin und Hübner in Halle a/S.

[2]) Ueber das Verhalten der ges. CS_2-Dämpfe vergl. G. Zeuner, Mechanische Wärmetheorie. Leipzig 1877. Tabelle XVI.

des Kornwurmes auf Speichern und der Motten wird CS_2 mit grossem Erfolg angewendet. In Australien werden Kaninchen damit vertilgt.

19. Als fäulnisswidriges Mittel. König verbrennt den CS_2 in einer besonderen Lampe zu Desinfektionszwecken; Dahlen zum Einschwefeln der Fässer. A. Grell (Ch. Z. Rep. 13. 97) benutzt ihn zur Konservirung von Grünfutter, um den Schimmel im Klee und im Heu zu verhindern.

20. In sehr grosser Menge werden CS_2 und seine Derivate in der Weinkultur angewendet. So wird CS_2 direkt als Mittel gegen die Traubenkrankheit benutzt. Ferner dient eine Emulsion von CS_2 und H_2O, die man durch Zufügung von Sulforicinoleat bereitet, zum Tödten der Phylloxera. Nach H. Grüneberg (Ch. Ind. 1891. 62) hat sich der Injecteur Pal, welcher den CS_2 direkt an die Wurzeln der Rebe bringt, am besten bewährt. Zum selben Zweck benutzt man in jüngster Zeit die Alkalisulfokarbonate (Verbindungen der Alkalimetalle mit CS_2-Säure $H_2CS_3 = CS(SH)_2$ s. o.) in wässeriger Lsg. Man darf nicht mehr als 25 g CS_2 auf 1 qm anwenden.

21. Wegen seiner starken Lichtbrechung wird CS_2 zum Füllen von Hohlprismen verwendet.

22. Zur Erzeugung niedriger T.

23. Zum Feuerlöschen, wie schon erwähnt.

24. Zur Erzeugung eines intensiven Lichtes durch Verbrennung in Stickstoffoxyd (s. o.).

25. Zur Fabrikation von Chlorkohlenstoff.

Wirthschaftliches und Statistik. Ueber die Herstellungskosten des CS_2 in einem Deiss'schen Apparate mit zwei Retorten, in welche der S in Form von Patronen eingebracht wird, und welche wöchentlich sechs Tage arbeiten, theilte Payen folgende Aufstellung mit:

1000 kg S zu 20 Frcs. die 100 kg	200 Frcs.
300 kg Holzkohle	40 „
4 Mann bei Tage, 4 bei Nacht	41 „
2 Kinder zum Aufhäufen des S	3 „
4 Kinder zum Herstellen der Papierhülsen	6 „
4 Kinder zum Füllen der Patronen	6 „
40 hl Koks zu 1,20 Frcs.	48 „
Reparaturen und Ersatzstücke, Ausräumen der Retorten, Rektifikation des Produktes, Zinsen	40 „
Summe	384 Frcs.
150 kg S zurückgewonnen	30 „
also kosten 800 kg CS_2	354 Frcs.
100 kg CS_2	44,25 Frcs.

Hiernach beträgt der Verlust an Kohle nach Abzug der Asche 52 %, und der Verlust an S 17,6 %.

Nach Erkundigungen des Verfassers arbeitet man in den jetzigen Fabriken, die mit allen neuesten Verbesserungen ausgestattet sind, mit einem geringeren Verlust an Holzkohle und auch mit geringerem Verbrauch von Heizkohle, dagegen mit grösserem Verbrauch von S. Man benutzt gusseiserne Retorten von 4000 bis 5000 kg Gew., welche alle sechs bis sieben Wochen, grösstentheils in Schwefeleisen umgewandelt, erneuert werden müssen, nachdem jede etwa 5000 kg CS_2 geliefert hat.

Die Anlage einer gut eingerichteten CS_2-Fabrik, welche täglich 500 kg erzeugt, mit vier Retorten und allem Zubehör, jedoch ohne Rektifikations- und Extraktionsapparat und ohne Grundstück, würde in Berlin ungefähr 16000 Mark kosten.

Italien produzirte 1888 in 8 Fabriken 2019 t CS_2 im Werthe von 627550 Lire.

Nach dem Oesterreichischen Statistischen Handbuch, Wien 1891. 116 betrug die Produktion Oesterreich-Ungarns:

Jahr	Menge in 100 kg	Werth in Gulden
1879	596	16688
1882	2162	54663
1884	195	3900.

Nach dem Statischen Jahrbuch für Ungarn (Budapest 1891) erzeugte dieses Land Mengen in 100 kg:

1886: 82; 1888: 1028; 1889: 1937; 1890: 2661 im Werth von 30561 fl.

Nach Mrowec (D. 1879. 232. 86) konnte die eine Fabrik in Swoszowice bei Krakau 1879 in einem Apparat 12000, in einem anderen 7000 kg CS_2 im Monat erzeugen, oder, wenn die Fabrik ohne Unterbrechung gearbeitet hätte, 228000 kg im Jahr. Hiervon wurden 80 % exportirt, 4 % gingen in der Reinigung des rohen CS_2, welcher bis zu 9 % S gelöst enthielt, verloren; der Rest wurde zur S-Extraktion aus den dortigen Erzen und sonst im Inlande verbraucht.

Oesterreich-Ungarn führte folgende Mengen CS_2 ein:

1889: 117,9 t; 1890: 248 t; 1891: 399 t; 1892: 210 t,

aber keine nennenswerthen Mengen aus.

In den Handelsstatistiken wurde CS_2 bis 1885 nicht gesondert aufgeführt.

Im Deutschen Reich geht CS_2 zollfrei ein und aus.

Die Einfuhr von Schwefelkohlenstoff in das Zollgebiet des Deutschen Reiches betrug nach der Statistik des Deutschen Reiches, Neue Folge, Band 19, 25, 33, 40, 47 und 54 in 100 kg:

Aus	1885	1890	1891	1892	1893
den Zollausschlüssen der Elbe und Weser	17	5 [1]	—	—	—
den Niederlanden	182	456	351	—	—
Belgien	—	68	89	—	—
Grossbritannien	347	—	147	—	—
Frankreich	127	878	410	—	—
der Schweiz und Oesterreich-Ungarn	1	—	3	—	—
Im Ganzen	674	1407	1000	854	927
Werth der Einfuhr in 1000 Mark	28	37	26	22	—

Die Ausfuhr aus dem Zollgebiet des Deutschen Reiches betrug in 100 kg:

Nach	1885	1890	1891	1892	1893
Bremen	3	—	—	—	—
Hamburg und Altona	34	—	5	—	—
den Niederlanden	3	—	1	—	—
Belgien	16	—	13	—	—
Frankreich	10	—	2	—	—
der Schweiz	125	22	27	—	—
Italien	—	—	18	—	—
Oesterreich-Ungarn	4	753	135	—	—
Rumänien	—	137	60	—	—
Russland	130	320	703	564	—
Schweden und Norwegen	8	—	6	—	—
Brasilien	14	44	26	—	—
Argentinien	—	—	—	—	—
dem übrigen Amerika	—	—	—	—	—
den Vereinigten Staaten von Nordamerika	—	13	—	—	—
anderen Ländern	2	35	17	—	—
Im Ganzen	349	1324	1014	1019	1404
Werth der Ausfuhr in 1000 Mark	15	34	26	26	—

[1]) Aus „anderen Ländern".

Ueber die Preise des Schwefelkohlenstoffs sind in den vorstehenden Tabellen schon einige Angaben enthalten. Nach der Stohmann und Angler-schen Ausgabe von Payen's Technologie brachte Deiss den Preis des CS_2 von 2 Frcs. für die Unze (= 28,35 g) oder 70,54 Frcs. für 1 kg durch seine Fabrikation auf 0,50 Frcs. für das Pfund (= 453,6 g) oder auf 1,10 Frcs. für 1 kg herab. Die Herstellungskosten betrugen um 1880 1 d pro Pfd. oder 0,18 Mk. für 1 kg.

Nach der Statistik des Deutschen Reiches, Neue Folge, **47**. I, 12 wurde der Preis des CS_2 1889 bis 1891 zu 26 Mk. für 100 kg netto gerechnet.

Nach Erkundigungen des Verfassers lieferte eine grosse Berliner Firma 1890 die 100 kg CS_2 inklusive eisernes Fass zum Preise von 36,50 Mk. ab Berlin oder zu 37,50 Mk. ab Hamburg.

Die Versendung des CS_2 geschieht in Blechgefässen (Ch. Ind. **1880**. 415; **1881**. 243).

Chlorkohlenstoff.

Aus CS_2 lässt sich mit Leichtigkeit Chlorkohlenstoff (CCl_4) darstellen, indem man nach Kolbe (Ann. Chem. Pharm. **45**. 41; **54**. 145) ein Gemenge von Cl und CS_2-Dampf durch eine glühende Porzellanröhre leitet. Dabei erhält man als Nebenprodukt Chlorschwefel. Der Vierfach-Chlorkohlenstoff entsteht nach A. W. Hofmann (Ann. Chem. Pharm. **115**. 264) auch, wenn Cl und CS_2 bei mässiger T. in Antimonpentachlorid zusammentreffen.

Lever und Scott, E.P. 18990 vom Jahre 1889, leiten trockenes Cl in langsamem Strome in CS_2, in welchem 2 bis 12 % Jod gelöst sind. Die Reaction erfolgt nach der Formel: $CS_2 + 6\,Cl = CCl_4 + S_2Cl_2$. Das Jod wirkt nur als Chlorübertrager. Wenn das ursprüngliche Vol. des CS_2 sich um das dreifache vermehrt hat, destillirt man, wobei zuerst CCl_4 übergeht. Derselbe wird fractionirt mit Alkali gewaschen und wieder destillirt. Das Jod wird aus den alkalischen Waschwässern wiedergewonnen. Brom und Antimonpentachlorid an Stelle von Jod sind weniger wirksam.

Müller und Dubois (D.R.P. No. 72999) stellen CCl_4 mit Hülfe von Schwefelchlorür dar nach: $CS_2 + 2\,S_2Cl_2 = CCl_4 + 6\,S$ bei Gegenwart von Eisenpulver zur Aufnahme des S.

Der Vierfach-Chlorkohlenstoff (MG. 154 mit 7,8 % C und 92,2 % Cl) ist eine schwere, farblose, chloroformähnlich riechende Flüss., Sied. etwa 76°. Er ist nach Braun ein Körper, dem eine industrielle Zukunft bevorsteht, da er sich vorzüglich als Lösungs- und Extraktionsmittel statt des Chloroforms eignet. Schon hat man angefangen, den Sesquichlorkohlenstoff, in welchen der Vierfach-Chlorkohlenstoff beim Durchtreiben durch eine glühende Röhre sich verwandelt, in den tinktorialen Industrien als Oxydationsmittel zu verwerthen.

Ueber das Verhalten eines Gemenges von CS_2 und CCl_4 vergl. Brown (Ch. Ind. **1881**. 269).

In der Mitte zwischen CS_2 und CCl_4 steht das Kohlenstoffsulfochlorid ($CSCl_2$), welches zur Darstellung von Dialkylamidothiobenzoësäurechloriden aus tertiären aromatischen Aminen dient. Vergl. Alfred Kern, D.R.P. Nr. 37730 vom 18. März 1885 (Ch. Ind. **1886**. 374).

Chlorschwefel.

Mit dem CS_2 chemisch und technisch nahe verwandt ist der Chlorschwefel, Schwefelchlorür (S_2Cl_2). Man erhält es, indem man gewaschenes und getrocknetes Cl durch geschmolzenen, und auf 125 bis 130° erh. S leitet. Es entsteht sofort S_2Cl_2, welches mit fortgerissenen S-Dämpfen in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen wird. Um das so erhaltene S_2Cl_2 von dem mechanisch beigemengten S zu befreien, wird es dest., wobei S zurückbleibt. Léon Bémelmans, D.R.P. Nr. 49628 vom 13. Dez. 1888, stellt S_2Cl_2 dar, indem er S auf ge-

schmolzenes Chlorkalium fliessen lässt: $2KCl + 3S = K_2S + S_2Cl_2$. Ein Verfahren zur volumetrischen Analyse des S_2Cl_2 beschreibt Le Roy (Monit. scient. (4) 4. 1115).

Reines S_2Cl_2 (MG. 135; mit 47,4 S und 52,6 Cl) bildet eine bräunliche, ölartige Flüss. von SG. 1,60, riecht erstickend, raucht an der Luft, Sied. 144°. Es zersetzt sich mit H_2O sehr bald in SO_2, HCl, etwas H_2SO_4 und S.

S_2Cl_2 ist ein gutes Lösungsmittel für S. Rapsöl wird durch S_2Cl_2 in eine kautschukähnliche Masse übergeführt, Leinöl in Firniss verwandelt. In Betreff der Darstellung von Verbindungen aus S_2Cl_2 und festen Fettkörpern vergl. man Ad. Sommer, D.R.P. Nr. 50543 vom 5. Sept. 1888 (Ch. Ind. 1890. 374). Seine hauptsächlichste Anwendung ist jedoch diejenige zum Vulkanisiren des Kautschuks.

Jurisch.

Schweflige Säure.

Schwefligsäure, richtiger Schwefligsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd, SO_2, kommt in der Natur nur in den Exhalationen der Vulkane vor und entsteht durch Verbrennen von S, Rösten von S-Metallen oder auch durch Reduktion von H_2SO_4.

Die bei weitem grösste Menge SO_2, welche in der Industrie dargestellt wird, dient unmittelbar zur Fabrikation von H_2SO_4. Die zu ihrer Darstellung benutzten Oefen werden in dem Abschnitte über H_2SO_4 besprochen werden.

Darstellung von wässeriger SO_2. Zur Darstellung einer konz. Lsg. von SO_2 in H_2O dient der Apparat Fig. 33 (aus Frémy, Encycl. 5. 71). Man verbrennt S auf einer eisernen Schale, die man

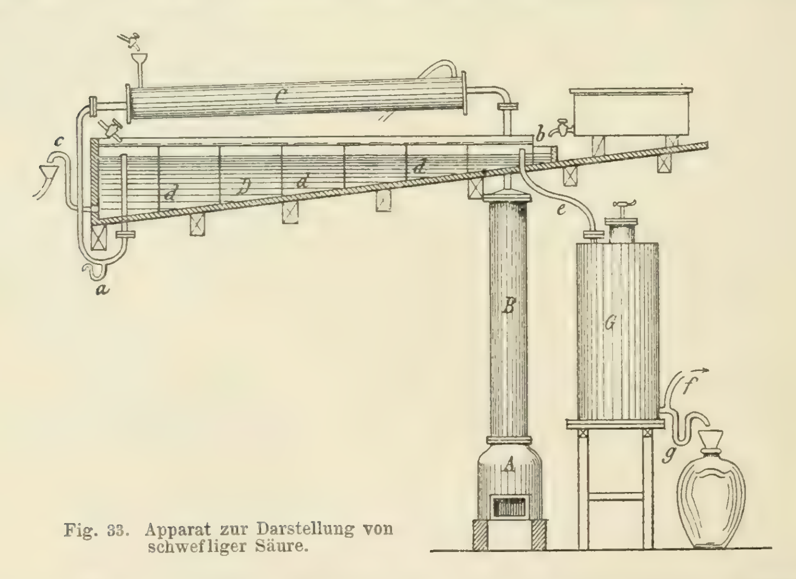


Fig. 33. Apparat zur Darstellung von schwefliger Säure.

in den Ofen *A* schiebt. Derselbe hat einen genügend hohen Schornstein *B*, um den Zug herzustellen. Theoretisch würde man für je 1 kg S 4,03 cbm Luft erfordern, man muss aber ungefähr 5,5 cbm Luft in den Ofen eintreten lassen. Die Gase gehen durch den Liebig-schen Kühler *C*, in welchem sich eine kleine Menge H_2SO_4 kondensirt, die unter hydraulischem Verschluss durch das Röhrchen *a* abfliesst,

und treten dann in den Absorber *D* ein. Dieser ist ein mit Blei ausgekleideter Holzkasten, welcher durch abwechselnd gestellte Bleiwände in mehrere Abtheilungen *d* getheilt ist, um die Gase einen möglichst langen Zickzackweg zurücklegen zu lassen. Zur Beförderung der Absorption trägt der Kasten auf dem Deckel ein Becken für Kühlwasser. Das H_2O, welches zur Absorption der SO_2 dienen soll, läuft bei *b* ein und bei *c* am Boden ab. Die nicht absorbirten Gase treten durch *e* in den Behälter *G* ein, welcher mit feuchten Sodakrystallen angefüllt ist. Der letzte Rest der SO_2 wird hierin zurückgehalten, indem eine Lsg. von Natriumsulfit entsteht, während gleichzeitig die noch nicht angegriffene Soda in $HNaCO_3$ übergeht. Wird auch dies zersetzt, so entweicht die CO_2 mit den inerten Gasen durch das Rohr *f*, während Natriumsulfit, im Krystallwasser der Sodakrystalle gelöst, durch *g* abfliesst.

Dies Verfahren ist sehr billig, liefert aber nur schwer eine ges. Lsg. Um nahezu ges. Lsgn. zu erhalten (z. B. eine Lsg., welche 100 g SO_2 in 1 l bei 20° enthält), zieht man das theurere Verfahren vor, H_2SO_4 durch Kochen mit Holzkohle zu reduziren.

Dabei entwickelt sich ausser SO_2 auch CO_2 nach: $2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + 2H_2O + CO_2$.

Ausserdem entsteht auch fast immer eine kleine Menge CO nach: $H_2SO_4 + C = SO_2 + H_2O + CO$.

Es ist am zweckmässigsten, H_2SO_4 von 1,75 SG. oder 62° B anzuwenden. Bei stärkerer Konzentration entsteht zu viel CO, bei schwächerer ist SO_2 durch H_2S verunreinigt; z. B.: $H_2SO_4 + 2C = H_2S + 2CO_2$. Zur Ausführung dieses Verfahrens benutzt man den einfachen Apparat (Fig. 34). Die Entwickelungsflaschen *A*, deren drei neben ein-

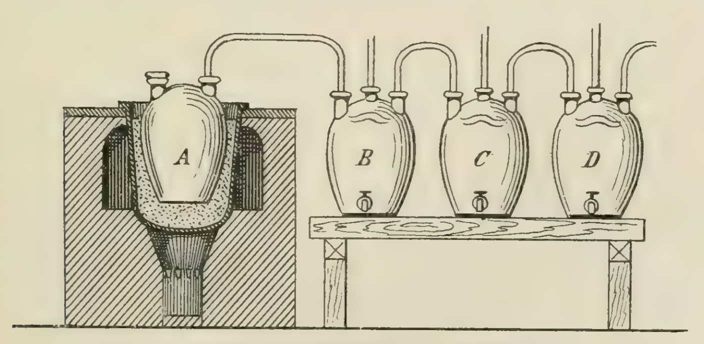


Fig. 34. Apparat zur Darstellung von schwefliger Säure.

ander im Ofen stehen, werden im Sandbade in gusseisernen Gefässen erh. In *B* kondensirt sich die verdampfte H_2SO_4; *C*, *D*... sind zu zwei Dritteln mit H_2O gefüllt zur Absorption der SO_2, die man durch Hähne am Boden abzieht.

Die Gewinnung der SO_2 durch Zersetzung von H_2SO_4-Dampf durch Hitze, wobei man zugleich O erhält, hat keinen Eingang in die Praxis gefunden. Dagegen kann man H_2SO_4 auch durch Schwefelkies reduziren (P. Hart, E.P. Nr. 13950 vom 15. Nov. 1885, Chem. Ind. 1886. 112).

Darstellung von flüssiger SO_2. Um reines SO_2 zum Zweck der Verflüssigung darzustellen, kann man einen dünnen Strahl H_2SO_4 auf geschmolzenen und in einer gusseisernen Retorte auf 400° erhitzten S fliessen lassen: $2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$.

Das entwickelte SO_2 wird durch H_2SO_4 getrocknet und durch ein Baumwollfilter von sublimirtem S befreit. Bei darauf folgender Abkühlung unter — 10° geht sie in den flüss. Zustand über. Kann man eine so starke Abkühlung nicht erzeugen, so hat man Druck anzuwenden.

Dies ist das Verfahren, welches Raoul Pictet in Genf seit 1878 benutzte, um seine Eismaschine zu konstruiren. Dasselbe hat aber keine sehr weite Verbreitung gefunden; ebenso wenig dasjenige von Hart, welcher Schwefelkies mit H_2SO_4 kochte.

Zur fabrikmässigen Darstellung der flüssigen SO_2 hat sich das Verfahren von Hänisch und Schröder (D.R.P. Nr. 26181 vom Jahr 1883; Nr. 27581 vom Jahr 1883; Nr. 36721 vom Jahr 1886) bewährt (B.H.Z. 1883. 459; 1886. 428, 541, 552; 1887. 358; 1888. 36).

Aus Gasgemischen mit 10 bis 12 Vol.-% SO_2, wie sie durch Rösten von Schwefelkies oder durch Verbrennen von S entstehen, kann man nur eine Lsg. von SO_2 in H_2O herstellen, welche 2% SO_2 enthält, während man bei Anwendung nicht verd. SO_2-Gases Lsgn. von 12 bis 15% SO_2 erhalten kann. Aus ihrer Lsg. kann man SO_2 durch Wasserdampf oder durch einfache Erhitzung austreiben. Hänisch und Schröder benutzen meistens die Gase aus einem Eichhorn und Liebig'schen Zinkblenderöstofen.

Aus dem Kanal *a*, z. B. eines Kiesbrenners (Fig. 35)[1]) tritt das mehr oder weniger verd. SO_2-Gas, nachdem seine Wärme zum Heizen der Pfanne *e* gedient hat und es dadurch bereits etwas abgekühlt ist, durch die Leitung *a'* in den Thurm *b*, welcher entweder ganz mit Koksstücken gefüllt ist oder welcher im unteren Theil Teller enthält. In diesem begegnet das aufsteigende SO_2 herabrieselndem kaltem H_2O, wodurch es gelöst wird. Die inerten Gase (N und O) entweichen durch das Rohr *c*. Die wässerige Lsg. der SO_2 fliesst beständig durch das Rohr *d* in eine Reihe geschlossener Bleipfannen *e*, in welchen sie bis zum Sieden erh. wird. Man kann in das Rohr *d* auch noch einen Vorwärmer mit Gegenströmung einschalten, in welchem man die Wärme des aus *q* abgehenden H_2O ausnutzt. Die in der Pfanne *e* ausgetriebenen Dämpfe von SO_2 gelangen durch das Rohr *f* in die Kühlschlange *g*, welche von kaltem H_2O umgeben ist und von hier durch das Rohr *h* in den Kessel *i*, in welchen konz. H_2SO_4 eingespritzt wird, um das SO_2 vollkommen von H_2O zu befreien. Von dem Kessel *i* treten die trockenen Gase durch das Rohr *k* in die Pumpe *l*.

Die erschöpfte Flüss. in den Bleipfannen *e*, welche noch geringe Mengen SO_2 in Lsg. enthält, gelangt zu weiterer Behandlung durch das Rohr *m* (in der Zeichnung als gerades Rohr angegeben, in der Praxis jedoch in tiefer **U**-Form, um einen hydraulischen Verschluss herzustellen) in den Behälter *n*, in welchem Bleidrahtnetze angebracht sind, und fliesst hier in Form eines Sprühregens einem Dampfstrahl

---

[1]) Die Abbildung ist aus F. Fischer, Handb. der chem. Technol. **1889**. 341 und Lunge, Sulphuric acid. **1891** entnommen.

entgegen, welcher durch das Rohr *o* eingeführt wird. Die dadurch frei werdenden Dämpfe von SO_2 werden durch das in das Rohr *f* mündende Rohr *p* abgeführt, durchziehen ebenfalls die Kühlschlange *g* und den Kessel *i* und vereinigen sich in der Pumpe *l* mit den übrigen SO_2-Dämpfen.

Das in der Schlange *g* verflüssigte H_2O fliesst durch Rohr *p* in den Behälter *n* zurück und wird mit dem übrigen Inhalt des letzteren nach Bedarf durch das Rohr *q* abgelassen.

Um die Druckschwankungen im Apparate auszugleichen, ist der Taffetsack *r* in das Rohr *k* eingeschaltet, wobei die Bewegung der Pumpe *l* nach der Grösse dieses Sackes geregelt wird.

Die in der Pumpe *l* zusammengedrückten Gase treten durch das Rohr *s* in die Kühlschlange *t* und werden hierin verflüssigt. Aus dieser Kühlschlange fliesst die flüssige SO_2 in den Kessel *u*, aus welchem sie in starke, zur Versendung geeignete Flaschen *v* abgelassen wird.

Um aus dem Kessel *u* die inerten Gase gelegentlich abführen zu können, ist derselbe mit einem Ventil und Rohr *w* versehen, welches in den Absorber *b* mündet. Die inerten Gase, welche sich hier vorfinden, sind theils mitgeführt, theils stammen sie aus den zu füllenden Flaschen *v*, aus denen die Luft durch Rohr *x* in den Kessel übertritt.

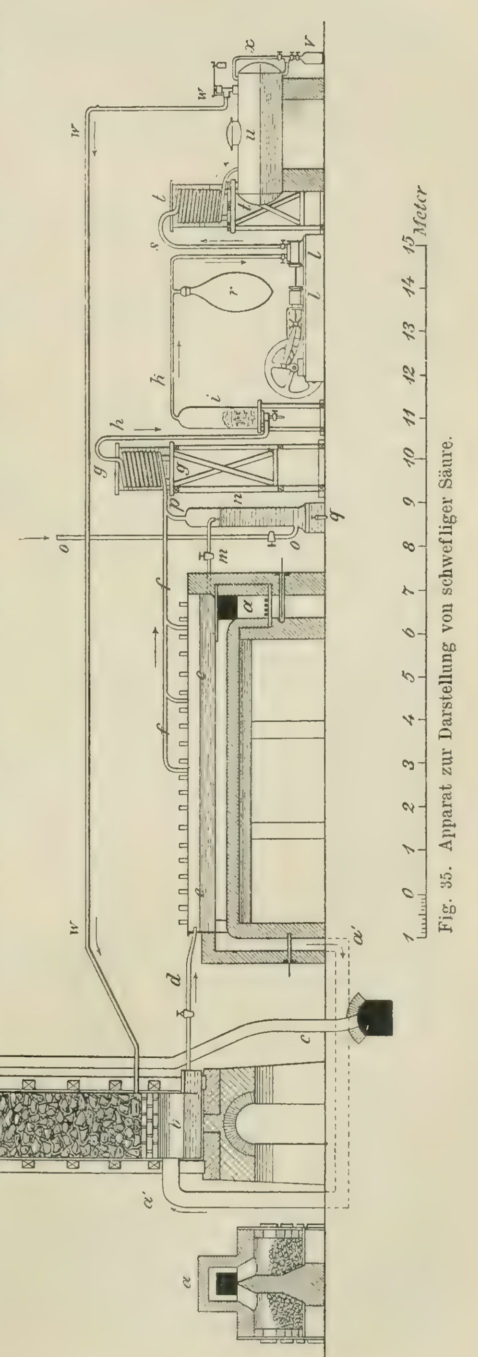


Fig. 35. Apparat zur Darstellung von schwefliger Säure.

Nach der Konzession dürfen die aus dem Absorptionsthurme in die 52 m hohe Esse tretenden Gase nicht mehr als 0,005 Vol.-% SO_2 enthalten.

Dieses Verfahren wird z. B. auf der Zinkhütte zu Hamborn bei Oberhausen und zu Lipine in Oberschlesien ausgeführt. Es verdient auch die grösste Beachtung für die Verwerthung der SO_2, welche beim Schmelzen von Glas aus Sulfat, bei der Fakrikation von Ultramarin und anderen Prozessen entweicht. R. Pictet bereitete sich reine SO_2, indem er aus ihren wässerigen Lsgn. das H_2O ausfrieren liess (Chem. Ind. 1883. 74).

Eigenschaften. SO_2 (MG. 64; mit 50 % S und 50 % O) ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches 1 Vol. O und ½ Vol. S zu 1 Vol. verdichtet enthält. SG. 32, oder, auf atm. Luft bezogen, 2,2112 (Bunsen). 1 cbm SO_2 von 0° und 760 mm wiegt 2,86 kg.

SO_2 unterhält die Verbrennung nicht, so dass brennende Körper in ihm erlöschen. Es ist ein heftiges Blutgift; beim Einathmen desselben erzeugt es die Empfindung des Erstickens; eine Luft, welche nur 0,04 Vol.-% SO_2 enthält, bewirkt bereits Athemnoth.

Es ist in der Glühhitze unzersetzbar. Bei Gegenwart von O hat es die Neigung, zum Theil in SO_3 und in feuchter Luft in H_2SO_4 überzugehen.

Daher ist SO_2, als Hüttenrauch[1]) von verheerender Wirkung auf die Vegetation, und ist im Stande, bei fortgesetztem Auftreten Fluren zu vernichten und ganze Wälder zum Absterben zu bringen. Namentlich die Koniferen sind überaus empfindlich dagegen. Von den zur Verhütung dieses Schadens vorgeschlagenen Mitteln hat sich nur das Verfahren von Hänisch und Schröder und die Absorption durch Kalk bewährt.

SO_2 bleicht viele rothe und blaue und einige gelbe organische Farbstoffe; die ursprüngliche Farbe kehrt aber durch eine stärkere Säure, oder mit der Zeit von selbst, wieder.

Bei Gegenwart von H_2O treten alle höheren Oxydationsstufen des N an SO_2 O ab, und verwandeln dieselbe in H_2SO_4, während sie selbst zu Stickoxyd, unter Umständen auch wohl zu Stickoxydul oder gar zu N reduzirt werden. Cl verwandelt die feuchte SO_2 gleichfalls in H_2SO_4. Mit H_2S zusammengebracht, wird bei Gegenwart von H_2O S abgeschieden. SO_2 löst sich in H_2O und Alk.

Eine Lsg. von SO_2 zersetzt eine Lsg. von HJ, indem nach Ablauf von 10 bis 30 Sekunden die bis dahin klare Mischung sich plötzlich unter Abscheidung von Jod verändert. Die zur Vollendung der Reaktion erforderliche Zeit wächst mit den Verdünnungsgraden der Lsgn. (Landolt.)

In der wässerigen SO_2 befindet sich SO_2 bei gewöhnlicher T. nur in einfacher Lsg., doch kann man bei niedriger T. die Bildung der wirklichen schwefligen Säure H_2SO_3 annehmen.

Nach Bunsen löst 1 l H_2O

T. Grad	SO_2-Gas l	SO_2 g	SG. der Lsg.	Vermehrung des Vol. von 1 auf	% SO_2 in der Lsg.
0	79,8	228,3	1,0609	1,158	18,58
5	67,5	193,1	(1,059)	(1,127)	16,19
10	56,6	161,9	1,0547	1.102	13,93
15	47,3	135,3	(1,042)	(1,090)	11,92
20	39,4	112,7	1,0239	1,087	10,13

[1]) Die Literatur über Hüttenrauch ist sehr umfangreich. Man vergl. namentlich R. Hasenclever (Ch. Ind. **1878** und **1879**); J. v. Schröder und C. Reuss, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Berlin (Parey); C. A. Hering, Die Verdichtung des Hüttenrauches. Stuttgart 1888; G. Oesten, Die Frage der Rauchverhütung. Gesundheits-Ingenieur **1889**. 261; Katalog der deutschen allgem. Ausstellung für Unfallverhütung, Berlin 1889; C. Reuss, Rauchbeschädigung etc. 1893, Goslar (Jäger und Sohn).

Nach Soret löst 1 l H_2O von 0° — wahrscheinlich aus verd. Gasgemischen — nur 143 g, bei 20° nur noch 105 g SO_2. Man darf daher gewöhnliche Säureflaschen, die keinen Druck aushalten, nicht mit bei niedriger T. ges. Lsg. von SO_2 füllen und dann einer höheren T. aussetzen. Die Spannung der entwickelten SO_2 würde die Flaschen sprengen.

Hänisch und Schröder geben in ihrem D.R.P. Nr. 36721 vom 9. Febr. 1886 den Gehalt der gewöhnlichen Lsgn. von SO_2 in H_2O wie folgt an:

20	30	40	50	60	70	80	90	100°
8,6	7,4	6,1	4,9	3,7	2,6	1,7	0.9	0,1 % SO_2.

Ueber den Gehalt der unges. Lsgn. von SO_2 in H_2O von 15° hat Scott (Frémy, Encycl. 5. 73) folgende Tabelle aufgestellt:

Gehalt an SO_2	SG.	Gehalt an SO_2	SG.	Gehalt an SO_2	SG.
0,5	1,0028	4,0	1,0221	7,5	1,0401
1,0	1,0056	4,5	1,0248	8,0	1,0426
1,5	1,0085	5,0	1,0275	8,5	1,0450
2,0	1,0113	5,5	1,0302	9,0	1,0474
2,5	1,0141	6,0	1,0328	9,5	1,0497
3,0	1,0168	6,5	1,0353	10,0	1,0520
3,5	1,0194	7,0	1,0377		

Diese Werthe weichen nur wenig von denjenigen folgender Tabelle nach Giles und Schearer (Soc. Ch. Ind. **1885**. 305) ab:

SG. und Gehalte von Lsgn. von SO_2 in H_2O.

T. Grad	SG.	% SO_2	T. Grad	SG.	% SO_2
15,5	1,0051	0,99	15,5	1,0399	8,08
15,5	1,0102	2.05	15,5	1,0438	8,68
15,5	1,0148	2,87	15,5	1,0492	9,80
15,5	1,0204	4,04	15,5	1,0541	10,75
15,5	1,0252	4,99	12,5	1,0597	11,65
15,5	1,0297	5,89	11	1,0668	13,09
15,5	1,0353	7,01			

1 l Alk. von SG. 0,792 erforderte nach Bunsen (Gasometrische Methoden. Braunschweig **1857**. 173, 301) zur Sättigung mit SO_2:

T. Grad	SO_2 l	SO_2 g	SG. der Lsg.	Vermehrung des Vol. von 1 auf	% SO_2 in der Lsg.
0	328,62	940,04	1,1194	1,547	54,27
5	251,67	719,92	1,0553	1,433	47,68
10	190,31	544,39	1,0042	1,331	40,73
15	144,55	413,49	0,9658	1,248	34,29
20	114,48	327,48	0,9404	1,190	29,25
25	(99,8)	285,48	0,9277	1,161	26,50

Die wässerige Lsg. der SO_2 reagirt sauer, zieht an der Luft O an, indem sich H_2SO_4 bildet, und zerfällt in geschlossenen Gefässen bei 200° in S und H_2SO_4.

SO_2 wird durch Abkühlung auf — 10 bis — 15° oder durch Kompression auf ein Drittel seines Vol. flüss.

Flüss. SO_2 hat das SG. 1,4 bis 1,45 und Sied. —10°. Bei 38,65° nimmt 1 kg flüss. SO_2 den Raum von 0,754 l ein (Ch. Ind. **1890**. 486). Lässt man sie rasch verdunsten, so erzeugt sie hohe Kältegrade, und wird dabei selbst zum Theil fest.

Die Spannung der ges. Dämpfe der flüss. SO_2 beträgt in Atm.:

T.	Atm.	Atm.	Atm.
— 30°	—	0,36	—
— 20	0,6	0,75	—
— 10	1	1,1	—
0	1,5	1,6	1,53[1])
+ 10	2,3	2,25	—
+ 20	3,2	3,25	—
+ 30	4,5	4,45	—
+ 40	—	5,9	—
+ 50	—	7,7	—

Flüss. SO_2 ist ein ausgezeichnetes Schmiermittel, so dass die Kolben der Pictet'schen Eismaschine kein anderes gebrauchen.

Bestimmung. Zur Bestimmung der SO_2 bringt man dieselbe in wässerige Lsg., und zwar in stark verd., um durch Verdunstung keinen Verlust zu erleiden. In solcher Lsg. wird SO_2 durch Zusatz eines oxydirenden Mittels, z. B. J, in H_2SO_4 übergeführt nach: $SO_2 + 2J + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$. 127 g J zeigen 32 g SO_2 an. Zu dieser von Bunsen herrührenden Methode wendet man eine J-Lsg. an, welche 12,7 g J in 1 l enthält. Man bereitet dieselbe unter gleichzeitigem Auflösen von ca. 25 g Jodkalium in wenig H_2O, wodurch die 12,7 g J leichter in Lsg. gehen, und Auffüllen zu 1 l. Mitunter wendet man auch eine alkoholische Lsg. von J ohne Zusatz von KJ an. Endlich benutzt man bei sehr verd. Lsgn., oder um die Endreaktion genauer zu beobachten, statt der Decinormal- eine Centinormal-J-Lsg.

Zur Ausführung dieses Verfahrens setzt man der zu untersuchenden Lsg. von SO_2 Stärkekleister und dann aus einer Bürette so lange J-Lsg. zu, bis eben Blaufärbung der Flüss. eintritt. 1 g verbrauchtes J zeigt 0,25197 g SO_2 an.

Selbstverständlich darf die zu untersuchende Lsg. von SO_2 keine andere Substanz enthalten, welche J aufnimmt. In solchem Falle ist ein umständlicheres Verfahren einzuschlagen.

Will man SO_2 mit Normalnatronlsg. und Methylorange als Indikator titriren, so hat man zu beachten, dass der Farbenwechsel eintritt, sobald sich das saure Salz $HNaSO_3$ gebildet hat (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **1892**. 331).

Man kann die SO_2 in Lsgn. durch HNO_3, Cl oder Br zu H_2SO_4 oxydiren und gewichtsanalytisch als $BaSO_4$ wägen.

Anwendung. SO_2 dient

1. Zur Darstellung der H_2SO_4.
2. Zur Darstellung von Sulfat aus Salz im Hargreaves-Prozess.
3. Zur Darstellung schwefligsaurer Salze (Sulfite).
4. Zur Darstellung unterschwefligsaurer Salze (Hyposulfite oder Dithionite, jetzt Thiosulfate).
5. Zur Darstellung der hydroschwefligsauren Salze (Hydrosulfite).
6. Zur Gewinnung von S aus H_2S.
7. Zum Aufschliessen von Alaunschiefer zur Alaunfabrikation.
8. Zum Ausziehen des Cu aus gewissen Kupfererzen.
9. Zum Auflösen Au- und Ag-haltiger Eisensauen.
10. Zum Ausziehen von Calciumphosphat aus Knochen und Eisenerzen.
11. Zur Fabrikation der E. Kopp'schen Krapppräparate.
12. In der Papierfabrikation.
13. Zum Bleichen von thierischen Stoffen (Seide, Wolle, Badeschwämme, Federn, Leim, Darmsaiten, Hausenblase), welche durch Cl nicht farblos, sondern gelb gefärbt werden, von Korb- und Strohgeflechten, arabischem Gummi u. dergl., zum Entfernen von Obstflecken aus Geweben.

[1]) Ch. Ind. **1890**. 189.

14. Zum Konserviren (Schwefeln) der eingemachten Früchte, des Bieres und Weines, des Hopfens, des Fleisches, des Dextrinsyrups, des Zuckersaftes bei der Zuckerfabrikation, weil SO_2 eine der wenigen Säuren ist, welche den Rohrzucker nicht sehr rasch in Glukose umwandeln.

15. Zum Maischen der Kartoffeln und des Maises in der Spiritusbrennerei.

16. Als Desinfektionsmittel (Schwefeln von Wein- und Bierfässern; Zerstörung der Krankheitserreger in Kleidern und Wohnungen; zum Tödten von Schmarotzern auf Pflanzen und von Insekten).

17. Als Feuerlöschmittel wegen ihrer sauerstoffentziehenden Eigenschaft.

18. In den Pictet'schen Eismaschinen.

19. In flüssiger Form als Schmiermittel in den Pumpen der genannten Eismaschinen, und zur Extraktion von Fetten und Oelen (D.R.P. Nr. 50360).

Wirthschaftliches und Statistik. Obwohl SO_2 ein so überaus nützlicher Körper ist, gehen doch noch sehr grosse Mengen davon unbenutzt in die Luft.

In der italienischen S-Industrie wird der S als Brennmaterial benutzt. Durchschnittlich kann man annehmen, dass von 100 kg S, die in den Calcaroni zur Verarbeitung kommen, 62 kg als Rohschwefel gewonnen werden, während 33 kg verbrennen. Bei einer Produktion von 376000 t S im Jahr gehen also 200000 t S oder 400000 t SO_2 in die Luft.

Bei der ziemlich ausgedehnten Verarbeitung der spanischen S-Kiese an Ort und Stelle durch Rösten in Haufen entweicht SO_2 ebenfalls unbenutzt in die Atm., und erst vor wenigen Jahren erliess die spanische Regierung besondere Vorschriften für die Anlage solcher Röstanstalten (Teleras), um die in der Umgebung derselben verursachten Verwüstungen möglichst zu beschränken. Ausführliches darüber in des Verfassers Handb. der Schwefelsäure-Fabrikation (Stuttgart **1893**. 51).

Da der Hüttenrauch mancher Industriebezirke ausserordentlich lästig fiel, so sind viele Vorschläge gemacht worden, um die SO_2 daraus zu gewinnen. Die Literatur darüber ist sehr umfangreich. Man vergl. namentlich: Hänisch und Schröder, Ch. Ind. **1884**. 117; Giesche's Erben, Ch. Ind. **1884**. 349; C. Hering, Die Verdichtung des Hüttenrauches. Stuttgart **1888**. 61; Ch. Ind. **1890**. 200, 383.

Bei der Glasfabrikation aus Sulfat wird die H_2SO_4 des letzteren, zum Theil zu SO_2 reduzirt, in die Luft getrieben, und breitet sich in Form eines weissen, erstickenden Nebels über die Fabrik und Umgegend aus. Das Saarthal bei Saarbrücken bot 1881 dafür ein Beispiel.

Sehr bedeutend ist die Menge SO_2, welche durch Verbrennung der Steinkohlen entsteht. Letztere enthält im Durchschnitt 1 % S in Form von S-Kies. Nach Mactear (Report on the examination of chimney gases. Part II. 21. Journal of the Society of Arts, May 1878. London, George Bell u. Sons) wurden 1875 in Grossbritannien 114043940 t Steinkohle verbrannt, zu 1 % S also 1140439 t S oder 2280878 t SO_2 in die Luft getrieben. In London allein wurden in demselben Jahre ca. 8000000 t Steinkohle verbrannt, entsprechend 160000 t SO_2.

Diesen Mengen gegenüber verschwindet die kleine Menge SO_2, welche aus den H_2SO_4-Fabriken entweicht. So wurden z. B. 1875 in Grossbritannien zusammen 292031 t S in Form von Rohschwefel und Pyrit auf H_2SO_4 verarbeitet. Nimmt man den Verlust hierbei sehr hoch gerechnet zu 5 % an, so würden nur 14601 t S oder 29203 t SO_2 in die Luft gegangen sein. Man sieht, dass durch Verbrennung an Steinkohlen London allein 5,5, ganz Grossbritannien dagegen 78mal so viel SO_2 in die Luft schickt.

Ja, selbst im Inneren einer H_2SO_4-Fabrik ist die Menge der SO_2, welche durch Verbrennung der Steinkohlen entsteht, viel grösser, als die Menge der aus den H_2SO_4-Systemen entweichenden. Nach des Verfassers eigenen Untersuchungen an fünf Schornsteinen der grossen Sodafabrik von J. Muspratt und Sons in Widnes 1876 entwichen aus allen H_2SO_4-Systemen zusammengenommen während einer Woche 0,5248 t S in Form von SO_2 (nämlich 0,937 % des wirklich verbrannten S). Während derselben Woche aber verbrannte man in der Fabrik 550 t Steinkohlen, zu 1 % S genommen, also 5,5 t S oder 10,48mal so viel, als aus der H_2SO_4-Fabrikation entwichen. In einer andern Fabrik in Widnes fand man zu jener Zeit das Verhältniss 1 : 15.

Für die Beförderung von flüssiger SO_2 auf den deutschen Eisenbahnen gelten die Vorschriften des Bundesraths vom 19. März 1891, Centralblatt für das Deutsche Reich, Nr. 12, Erlass des Reichseisenbahnamtes Nr. 2536 vom 24. März 1891: Flüssige SO_2 darf nur in Behältern aus Schweisseisen, Flusseisen oder Gussstahl zur Beförderung aufgegeben werden. Diese Behälter müssen jedes Jahr einer

amtlichen Druckprobe unterworfen werden und mit einem Stempel versehen sein, dass sie einen inneren Druck von 30 Atm. ausgehalten haben, ohne bleibende Veränderung ihrer Form und ohne Undichtigkeit zu zeigen. Das Ventil, durch welches der Behälter geschlossen ist, muss durch eine fest aufgeschraubte Kappe aus demselben Material wie der Behälter vor Verletzung geschützt sein. Die Behälter müssen mit einer Vorrichtung versehen sein, welche das Rollen derselben verhindert. Sie dürfen nur mit 1 kg flüssiger SO_2 für je 0,8 l Fassungsraum gefüllt werden, so dass sie stets einen genügenden elastischen Dampfraum enthalten. Die gefüllten Behälter dürfen nicht geworfen werden und sind weder der Einwirkung der Sonnenstrahlen, noch der Ofenwärme auszusetzen. Vergl. Ch. Ind. **1889**. 498; **1891**. 85; **1893**. 373.

Auf den Königl. Preussischen Hüttenwerken im Regierungsbezirk Oppeln (Z. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen. **1893**. 185) wurden erzeugt:

Jahr	H_2O-freie SO_2 kg	Werth derselben Mk.	Preis für 100 kg
1888	1 141 121	51 370	4,52
1889	1 519 201	66 635	4,38
1890	1 758 000	80 798	4,59
1891	1 585 000	79 386	5,00

Grössere Mengen aber erzeugt W. Grillo in Hamborn (Ch. Ind. **1889**. 432).

Schwefligsaure Salze, Sulfite.

Schwefligsaures Natron (Natriumsulfit), Na_2SO_3, wird erhalten, indem man eine beliebige Menge Aetznatronlauge in zwei gleiche Theile theilt, die eine Hälfte mit SO_2 sättigt, wodurch dieselbe in eine Lsg. von Natriumbisulfit übergeht, und dann mit der anderen Hälfte vermischt. Beim Abkühlen der Lsg. kryst. das Natriummonosulfit $Na_2SO_3 + 7H_2O$.

Man kann die Aetznatronlsg. auch durch Sodalsg. ersetzen. In diesem Falle wird die anfänglich ausgetriebene CO_2 von dem noch vorhandenen Ueberschuss an Soda zu $HNaCO_3$ gebunden, bis sie schliesslich völlig ausgetrieben wird.

Fabrikmässig stellt man Na_2SO_3 dar, indem man feuchte Sodakrystalle $Na_2CO_3 + 10H_2O$ einem Strom von SO_2 aussetzt. Dabei bildet sich Natriumbisulfit, $HNaSO_3$, welches sich in dem entbundenen Krystallisationswasser auflöst.

Gélis benutzt dazu einen aus Holz konstruirten, mit Pb ausgekleideten Holzthurm von 4 m Höhe, welcher vier aus Holzstäben gebildete Roste zur Aufnahme der Sodakrystalle enthält. Der Thurm steht auf einem Behälter mit Siebboden, unter welchem die SO_2 eintritt, um durch die Krystalle emporzusteigen. Dieselben werden so energisch angegriffen, dass oben nur CO_2 entweicht. Man hat für zeitige Erneuerung der unteren Krystalllagen zu sorgen. Das $HNaSO_3$, in Krystallwasser gelöst, sammelt sich unter dem Siebboden und fliesst von hier in nahezu konstanter Stärke, 35° Bé., ab.

Diese Lsg. von $HNaSO_3$ wird mit der ihr äquivalenten Menge Krystallsoda neutralisirt, in flachen Pfannen bis 40° Bé. eingedampft, etwas klären gelassen und dann zur Kryst. in kleine gusseiserne

Schalen gefüllt. Die Krystalle von Na_2SO_3 setzen sich rasch an; man giesst die Mutterlauge ab, lässt die Krystalle abtropfen, trocknet und verpackt sie rasch in Fässer.

Das Alkalisulfit des Handels enthält nach C. H. Bothamley häufig Karbonat und Sulfat.

Die Prüfung des Na_2SO_3 geschieht nach der Bunsen'schen Methode durch Titration mit J-Lsg. Fresenius hat darauf hingewiesen, dass, um möglichst genaue Resultate zu finden, es auch hier nöthig sei, mit sehr verd. Lsgn. zu arbeiten. Da aber das Verdünnungswasser, wenn es an der Luft gestanden hat, O gelöst enthält und dadurch einen Theil des Sulfits zu Sulfat oxydirt, so haben Giles und Shearer (Soc. Ch. Ind. **1884**. 197), welche nach der Fresenius'schen Methode gewöhnlich um 2 % zu niedrige Resultate fanden, vorgeschlagen, die fein gepulverte Substanz mit J-Lsg. im Ueberschuss zu versetzen, dann zu verdünnen und den Ueberschuss durch Thiosulfatlsg. zurückzutitriren.

Anwendung. Na_2SO_3 dient:

1. Als Antichlor an Stelle des früher angewandten Thiosulfats (unterschwefligsauren Salzes) zur Beseitigung des Cl aus dem mit Cl gebleichten Papier, aus den ebenso behandelten baumwollenen und leinenen Gespinsten und Geweben.
2. Als mildes Bleichmittel für Wolle und Seide, welche Cl nicht vertragen.
3. Als Zusatz zu Zuckersäften, um deren Färbung während des Eindampfens zu verhindern, in Fabriken, die ohne Vakuumapparat arbeiten.
4. Zum Konserviren.

Saures schwefligsaures Natron (Natriumbisulfit) $HNaSO_3$ wird in Lsg. wie oben beschrieben erhalten. Es kommt im Handel in Pulverform vor und wird nach A. Lange wahrscheinlich durch Ueberleiten von SO_2 über $HNaCO_3$ oder feuchtes Na_2CO_3 dargestellt.

Die Prüfung des $HNaSO_3$ erfolgt durch Titration mit J-Lsg. Da hierbei dieselben Reaktionen auftreten, wie bei der Untersuchung eines Lösungsgemisches von Na_2SO_3 und freier SO_2, so sind folgende Zersetzungsgleichungen zu beachten:

$$SO_2 + 2H_2O + 2J = H_2SO_4 + 2HJ$$
$$Na_2SO_3 + H_2O + 2J = Na_2SO_4 + 2HJ$$
$$2HNaSO_3 + 2H_2O + 4J = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4HJ.$$

Es entsteht eine dem angewandten J äquivalente Menge HJ, während die SO_2 zu H_2SO_4 oxydirt wird. War die SO_2 frei oder in Form von Bisulfit vorhanden, so entsteht eine entsprechende Menge freier H_2SO_4; war sie gebunden, d. h. in Form von Sulfit vorhanden, so bleibt auch die H_2SO_4 gebunden. Wenn man nun am Schluss der Titration mit J die Gesammtmenge der freien Säuren auf alkalimetrischem Wege bestimmt und von dieser diejenige der HJ abzieht, so bleibt die Menge der gebildeten freien H_2SO_4 übrig, und damit hat man dann die Menge der freien SO_2 in der ursprünglichen Lsg. gefunden (F. Fischer, Handb. d. chem. Techn. **1889**. 343).

Anwendung. $HNaSO_3$ dient:

1. Als sehr kräftiges Antichlor (Leukogen) für mit Cl gebleichte Holzmasse, Papier, Stroh, Lumpen, Gespinste und Gewebe.
2. In der Farbenindustrie.
3. Als energisches Bleichmittel und zum Waschen der Wolle.
4. In der Weissgerberei.
5. Zur Konservirung von Bier, Wein, Fleisch, Eidotter.

Schwefligsaurer Kalk (Calciumsulfit) $CaSO_3$ kann nach derselben Methode wie Na_2SO_3 aus heisser Kalkmilch bereitet werden. Im Grossen wird er dargestellt, indem man nach Kuhlmann pulverförmig gelöschten Kalk in dünnen Lagen mit starkem SO_2-Gas behandelt, wie es durch Verbrennung von S entsteht. Die durch die

Verdichtung der SO_2 zu $CaSO_3$ entbundene Wärme ist genügend, um das Hydratwasser des Kalkes zu verdampfen und die Bildung von $H_2Ca(SO_3)_2$ zu verhindern.

Kuhlmann (vergl. Frémy. Encycl. 5. 74) benutzt zur Ausführung dieses Verfahrens geschlossene Holzkästen, in welche er den gelöschten Kalk auf Schüsseln ausgebreitet hineinstellt. Das SO_2 tritt unten ein, das nicht absorbirte oben aus in irgend ein Bleikammersystem, um zu H_2SO_4 verarbeitet zu werden.

$CaSO_3$ kommt in fester Form in den Handel. Es löst sich kaum in H_2O, leicht aber in wässeriger SO_2, indem es in $H_2Ca(SO_3)_2$ übergeht.

Die Prüfung des $CaSO_3$ geschieht ebenso, wie die der Sulfite überhaupt.

Man benutzt $CaSO_3$ als Transportform der SO_2, da man letztere leicht aus ihm durch Zersetzung mit HCl entbinden kann. Ueber die Verwendung desselben in der Landwirthschaft vergl. E. Jensch (Ch. Ind. **1888**. 170).

Saurer schwefligsaurer Kalk (Calciumbisulfit) $CaSO_3, SO_2 + 2H_2O$ oder $\left.\begin{matrix}Ca\\H_2\end{matrix}\right\}S_2O_6$ ist nur in Lsg. bekannt. Man bereitet ihn, indem man SO_2 bis zur Sättigung in Kalkmilch leitet. Dies geschieht in Holzgefässen, die mit einem Rührwerk versehen sind. In grossen Mengen wird $H_2Ca(SO_3)_2$ gewonnen, um die SO_2 aus den Röstgasen der Hüttenwerke zu entfernen und um dadurch die schädigenden Wirkungen des Hüttenrauches zu mildern oder zu beseitigen. Man leitet die Röstgase in Thürme, die mit Kalksteinstücken gefüllt sind, während von oben H_2O herunter rieselt. Statt der SO_2 entweicht dann nur CO_2 in die Luft, während unten eine Lsg. von $H_2Ca(SO_3)_2$ abfliesst. J. Kynaston (E.P. Nr. 15182 vom 18. Nov. 1884, Ch. Ind. **1886**. 112) will Kalkmilch von 5 bis 6° Tw. durch den Thurm fliessen lassen.

Bei der Prüfung von Lsgn. von $H_2Ca(SO_3)_2$ mit J findet folgende Reaktion statt: $CaSO_3 + H_2SO_3 + 2H_2O + 4J = CaSO_4 + H_2SO_4 + 4HJ$.

Die Lsg. von $H_2Ca(SO_3)_2$ dient zur Herstellung von Zellstoff aus Holz für die Papierfabrikation (Sulfitcellulose). Ferner bei der Zuckerreinigung (R. Fölsche, Ch. Ind. **1885**. 141).

Mit Zinksulfitlsg. werden Kadaver gefüllt, um sie einige Zeit lang vor Verwesung zu schützen.

Unterschwefligsaure Salze, Thiosulfate.

Die Salze der unterschwefligen Säure $H_2S_2O_3$ wurden früher Hyposulfite, auch dithionigsaure Salze, Dithionite, genannt. Seit man aber entdeckt hat, dass SO_2 noch weiter reduzirbar ist und hydroschweflige Säure liefert, welche mit grösserem Rechte die Bezeichnung als unterschweflige Säure verdient, so ist man bestrebt, um Verwechselungen zu verhüten, die Bezeichnung Hyposulfit abzuschaffen. Deshalb hat sich die Bezeichnung der bisherigen unterschwefligen

Säure als Thioschwefelsäure und der unterschwefligsauren Salze als Thiosulfate rasch eingebürgert. Man betrachtet die Verbindung $H_2S_2O_3$ als H_2SO_4, in welcher ein O-Atom durch S ersetzt ist: $H_2S\begin{cases}O_3\\S\end{cases}$.

Die Zersetzung der Thioschwefelsäure durch Säuren hat W. Vaubel neuerdings studirt (B. 22. 1686).

Unterschwefligsaures Natron, Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, früher Natriumhyposulfit genannt, entsteht durch Sättigung einer Schwefelnatriumlsg. mit SO_2, wobei sich S abscheidet: $2Na_2S + 3SO_2 = 2Na_2S_2O_3 + S$ oder durch Kochen einer Natriumsulfitlsg. mit Schwefelblumen: $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$.

Im Grossen wird $Na_2S_2O_3$ nach folgenden Methoden dargestellt:

1. Na_2SO_4 wird mit Kohle im Flammofen reduzirt. Die Schmelze liefert, mit H_2O behandelt, eine gelbe Lsg. von Schwefelnatrium, die ausserdem Polysulfür, Natriumhydrosulfür und Natriumsulfit enthält. Diese Lsg. wird in einer Reihe von Gefässen mit Rührwerk nach dem Prinzip des Gegenstroms mit Röstgasen aus Pyritöfen oder anderer SO_2 behandelt (Fig. 36), bis sie eben beginnt, saure Reaktion zu zeigen.

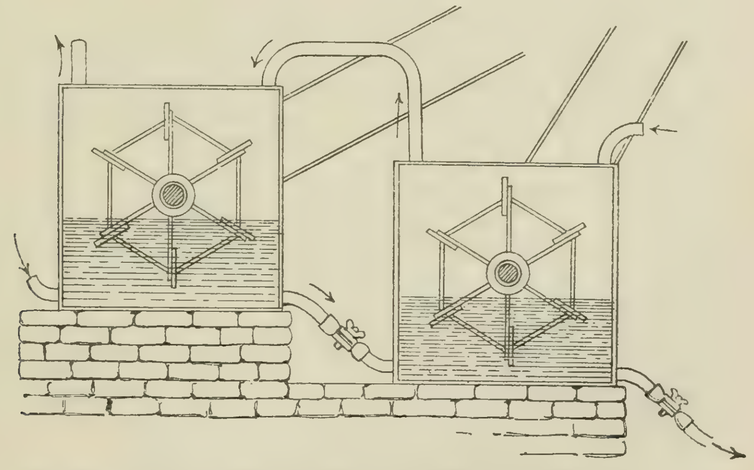


Fig. 36. Apparat zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natron.

Ein Ueberschuss an SO_2 würde Veranlassung zur Bildung von Polythionsäuren geben. Die ges. Lsg. wird durch Zusatz von etwas Schwefelnatriumlsg. neutralisirt, klären gelassen, eingedampft und zur Kryst. in besondere Gefässe gebracht.

Wenn man zu diesem Verfahren Röstgase aus Pyritöfen, die stets kleine Mengen SO_3 enthalten, anwendet, so findet man in der Mutterlauge ausser Na_2SO_3 auch noch Na_2SO_4, von dem ein Theil sogar mit dem Thiosulfat auskryst. kann.

2. Sodarückstände gehen durch freiwillige oder künstliche Oxydation in eine Masse über, welche in einem bestimmten Stadium beträchtliche Mengen Calciumthiosulfat enthält. Kocht man dann diese Masse mit einer Lsg. von Na_2SO_4 oder Na_2CO_3, so geht $Na_2S_2O_3$ in

Lsg., während $CaSO_4$ oder $CaCO_3$ ausfällt. Dies ist das im grossen Maassstabe angewendete Verfahren.

In einer süddeutschen Fabrik wurden die frischen Sodarückstände, mit Na_2SO_4 gemischt, auf kleine Haufen geschüttet und nach 8 bis 10 Tagen mit Dampf von 2 bis 3 Atm. ausgekocht.

3. Soda wird mit S geschmolzen und die Schmelze mit einer Auflösung von S in Aetznatronlauge gekocht. Dies Verfahren, welches Fleck beschreibt (vergl. Frémy, Encycl. 5. 70), erscheint aber nicht als ökonomisch.

4. Als Nebenprodukt bei der Fabrikation von salpetersaurem Baryt aus Schwefelbaryum und Chilisalpeter erhält Gélis eine Lsg. von Schwefelnatrium, welche durch Behandlung mit SO_2 $Na_2S_2O_3$ liefert.

Das aus einer süddeutschen Fabrik stammende $Na_2S_2O_3$ von 1881 enthielt:

$Na_2S_2O_3$	69,90 %
Na_2SO_4	1,20 „
H_2O (Diff.)	30,90 „
	100,00 %.

Die Prüfung des $Na_2S_2O_3$ erfolgt durch J-Lsg., wobei tetrathionsaures Natron entsteht:

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

158 g $Na_2S_2O_3$ erfordern 127 g J, oder 1 g der ersteren wird durch 0,804 g des letzteren angezeigt.

Oder durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in saurer Lsg.:

$$5Na_2S_2O_3 + 4K_2Mn_2O_8 + 7H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 7H_2O.$$

790 g $Na_2S_2O_3$ erfordern 1264 g Kaliumpermanganat, oder 1 g des ersteren wird durch 1,6 g des letzteren angezeigt.

Diese Titrationen dürfen aber nur in sehr verd. Lsgn. vorgenommen werden, um genaue Resultate zu liefern, auch muss die angesäuerte Lsg. sogleich titrirt werden, ehe die Thioschwefelsäure sich zersetzt [1]).

Man kann auch $Na_2S_2O_3$ durch HNO_3 oder Cl völlig oxydiren und als $BaSO_4$ wägen. Hierbei hat man die im Muster ursprünglich vorhandene Menge Sulfat zu berücksichtigen.

Enthält die zu untersuchende Lsg. ausser $Na_2S_2O_3$ auch noch Na_2SO_3, so kann man eine Methode von J. Kolb (Privatmittheilung) benutzen: Man führt mit gleichen Vol. der zu untersuchenden Flüss. die beiden eben beschriebenen Titrationen aus. Angenommen, man habe J g J und M g übermangansaures Kali zur Oxydation verbraucht, so hat man zu beachten, dass ausser dem $Na_2S_2O_3$ auch das Na_2SO_3 an den Reaktionen theilgenommen hat, nämlich:

$$Na_2SO_3 + H_2O + 2J = Na_2SO_4 + 2HJ.$$

Je 126 g Na_2SO_3 verbrauchen 254 g J, oder 1 g des ersteren wird durch 2,016 g des letzteren angezeigt.

Ferner:

$$5Na_2SO_3 + K_2Mn_2O_8 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

Je 630 g Na_2SO_3 verbrauchen 316 g Kaliumpermanganat, oder 1 g des ersteren wird durch 0,501 g des letzteren angezeigt.

Enthält das Vol. der untersuchten Flüss. x g Na_2SO_3 und y g $Na_2S_2O_3$, so hat man die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} J = 2{,}016\,x + 0{,}804\,y \\ M = 0{,}501\,x + 1{,}6\,y \end{array}\right\}$$

[1]) Ueber die letztere Reaktion haben Hönig und Zatzek eine Untersuchung veröffentlicht (vergl. Ch. Z., Rep. 1886. **10**. 68), nach welcher die Oxydation zu Sulfat nur in alkalischer, nicht aber in saurer Lsg. stattfände. Um diesem Bedenken zu begegnen, wendet man häufig die schwächere Essigsäure statt der H_2SO_4 zum Ansäuern der Lsg. an.

aus denen sich ergibt:

$$x = \frac{2J - M}{3,5} \text{ g } Na_2SO_3$$

$$y = \frac{4M - J}{5,6} \text{ g } Na_2S_2O_3.$$

Die Untersuchungsmethode von Kalmann und Spüller (D. **264**. 456; Ch. Ind. **1887**. 324) stützt sich darauf, dass $BaSO_3$ in alkalischen Flüss. nahezu unlösl. ist, während BaS_2O_3 in Verdünnungsgraden, wie sie bei der Analyse vorliegen, in Lsg. bleibt:

Man fällt aus der zu untersuchenden Lsg. mittelst $BaCl_2$ das Sulfit aus, filtr. oder lässt klären, und titrirt einen aliquoten Theil des Filtr. mit J-Lsg. Die verbrauchte J-Menge gibt dann den Gehalt der Lsg. an Thiosulfat an. Zieht man dieselbe von derjenigen J-Menge ab, welche ein entsprechendes Vol. der ursprünglichen Lsg. bei direkter Titration mit J-Lsg. im Ganzen erfordert, so erhält man durch die Differenz den Gehalt an Sulfit. Vergl. auch A. Schwicker (B. **22**. 1728).

Eigenschaften. $Na_2S_2O_3$ bildet mit $5H_2O$ farblose Krystalle (MG 248 mit 18,55 % Na, 25,80 % S, 19,36 % O und 36,29 % H_2O), welche sich an der Luft ausgezeichnet halten. Setzt man zur Lsg. derselben eine starke Säure, so wird die Thioschwefelsäure zwar frei, zersetzt sich aber sehr bald, indem S sich abscheidet und SO_2 durch den Geruch bemerkbar wird:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + H_2O + S.$$

$Na_2S_2O_3$ löst J in grosser Menge, indem sich Natriumtetrathionat bildet. Ueber die Beständigkeit der Lsgn. des $Na_2S_2O_3$ zu jodometrischen Zwecken vergl. man die Untersuchungen von S. U. Pickering (Ch. N. 1881. **44**. 277). $Na_2S_2O_3$ bildet mit Ag_2O ein llösl. Doppelsalz (thioschwefelsaures Silbernatrium $NaAgS_2O_3$), und löst deshalb unlösl. Ag-Verbindungen, wie AgCl, AgBr, AgJ mit Leichtigkeit. Es wird leicht zu Sulfat oxydirt, z. B. durch freies Cl, und übt daher in vielen Fällen eine reduzirende Wirkung aus.

Anwendung findet es zu folgenden Zwecken:

1. Als Antichlor in den Bleichereien und in der Papierfabrikation[1]).
2. Als Fixirmittel in der Daguerreotypie und Photographie, um das vom Licht nicht veränderte AgCl, AgBr oder AgJ zu lösen.
3. Zum Ausziehen des durch chlorürendes Rösten von Erzen erzeugten AgCl.
4. Zur Cu-Gewinnung nach Stromeyer: eine mit Na_2SO_3 versetzte Lsg. von $Na_2S_2O_3$ löst Malachit und Kupferlasur in Form von thioschwefelsaurem Kupferoxydulnatrium.
5. In der H_2SO_4-Fabrikation benutzt man es zuweilen zur Entfernung der Arsenigsäure As_2O_3 aus der Kammersäure, indem es sich mit der As_2O_3 zu Schwefelarsen und Na_2SO_4 umsetzt.
6. Zur Darstellung des Quecksilber- und Antimonzinnobers (aus Antimonprotochlorür und Calciumthiosulfat).
7. Zur Bereitung von Anilin- oder Aldehydgrün (Emeraldin).
8. Beim Färben der Wolle mit Eosin.
9. Als Beizmittel (nach Lauth 1875) beim Färben der Wolle mit Methylgrün.
10. Das Bleithiosulfat (auch Kupferthiosulfat) wird als Bestandtheil der Zündmasse P-freier Zündhölzchen mit Erfolg angewandt.
11. In den jodometrischen Methoden.
12. Zu Reduktionen in vielen Prozessen.

Unterschwefligsaurer Kalk, Calciumthiosulfat. CaS_2O_3 wird fast ausschliesslich aus den Sodarückständen des Leblanc-Prozesses gewonnen. Diese enthalten im frischen Zustande

---

[1]) Eine der frühesten Anwendungen als Antichlor ist wohl von Dambreville beschrieben: Fr. Br. Nr. 3896 von 1846; Nr. 7403 von 1848 und Zusatz von 1848.

getrocknet 37 bis 40% Schwefelcalcium, CaS, welches durch Einwirkung feuchter Luft mit der Zeit in Calciumthiosulfat übergeht, während gleichzeitig eine Reihe anderer Kalksalze entsteht. Man kann diesen Oxydationsprozess durch künstliche Oxydation, indem man Luft einbläst (Mond's Prozess), beschleunigen, oder man kann das Schwefelcalcium, welches für sich in H_2O unlösl. ist, nach dem Verfahren von Kopp durch Kochen mit S in Lsg. bringen, um es dann durch SO_2 in CaS_2O_3 überzuführen.

Nach dem Kopp'schen Verfahren, welches durch Max Schaffner in Aussig vervollkommnet ist, kocht man in einer gusseisernen Pfanne Kalkmilch oder Sodarückstände; zu Schlamm aufgerührt, mit 10 bis 15% Schwefelblumen längere Zeit. Dadurch entsteht eine Lsg. von Calciumpolysulfür und Calciumhydrosulfür, die auch noch einige andere Verbindungen enthalten kann. Die geklärte und abgekühlte Lauge lässt man in eine Reihe Gefässe mit Rührwerk eintreten (vergl. Fig. 36, S. 119), in denen sie einem Gegenstrom von SO_2 ausgesetzt wird. Man lässt die Einwirkung der SO_2 so lange dauern, bis die Flüss. eben anfängt, saure Reaktion zu zeigen. Man neutralisirt dieselbe durch Zusatz frischer Sodarückstände, und erhält dadurch nach dem Klären eine farblose Lsg. von CaS_2O_3.

Da die ges. Lsg. dieses Salzes beim Kochen an der Luft eine merkliche Zersetzung erleidet, so muss man das Eindampfen bei niedrigerer T., d. h. unter vermindertem Druck vornehmen, und den Druck um so mehr erniedrigen, je konzentrirter die Lsg. wird. Deshalb hat Stevenson einen Tripelapparat zum Eindampfen vorgeschlagen. Unter einem Druck von nur 2 bis 3 cm Quecksilbersäule kann man die Lsg. bei 43° bis zur Dichte 1,48 eindampfen, ohne eine Zersetzung des Salzes zu bemerken. Aus dieser Lsg. kryst. CaS_2O_3 mit $6H_2O$.

Die so gewonnenen Rohkrystalle werden in lauwarmem H_2O bis zur Dichte 1,45 gelöst und daraus durch Krystallisationen ziemlich rein erhalten.

Townsend und Walker überlassen die Sodarückstände in grossen Haufen der freiwilligen Oxydation, die durch den in Schottland so häufigen Regen befördert wird. In zweckmässig angelegten Kanälen sammelt sich eine gelbe Schwefellauge, welche nach Stahlschmidt viel CaS_4, daneben Calciumhydrosulfür, CaS_2O_3 und $CaSO_3$ enthält. Um die Oxydation dieser Lauge zu vollenden, lässt man sie einen mit Koks gefüllten Thurm herunterrieseln, in welchem sie einem aufsteigenden Luftstrom begegnet. Unten fliesst eine farblose Lsg. von CaS_2O_3 ab, welche man bis zur Dichte 1,25 eindampft.

Townsend und Walker benutzen diese Lsg. zur Darstellung von $Na_2S_2O_3$, indem sie dieselbe mit einer Lsg. von Na_2SO_4 fällen. Der dabei entstehende Niederschlag von $CaSO_4$ schliesst viel CaS_2O_3 oder $Na_2S_2O_3$ ein, und wird deshalb von Papierfabrikanten als „gefälltes Antichlor" gern angewandt, weil es sowohl zur Beseitigung des Cl von der vorhergehenden Bleiche, als auch zum Füllen der Papiermasse dient.

Nach dem Verfahren von Jullien, welches sich besonders für kleinere Betriebe eignet, werden die Sodarückstände in dünnen Schichten auf den Zwischenböden eines Holzkastens ausgebreitet und unter häufigem Umrühren durch feuchte Luft oxydirt, bis sich möglichst viel

Polysulfür (neben Thiosulfat etc.) gebildet hat. Sie werden dann ausgelaugt, und die gelbe Schwefellauge wird mit SO_2 behandelt, wodurch eine Lsg. von CaS_2O_3 entsteht, z. B.:

$$2CaS_4 + 3SO_2 = 2CaS_2O_3 + 7S;$$

die Lsg. wird nach dem Klären entweder eingedampft zur Krystallisation, oder sofort zur Fabrikation von $Na_2S_2O_3$ verwendet.

Will man zur Fabrikation von CaS_2O_3 keine Sodarückstände benutzen, so kann man $CaSO_4$ durch Calcination mit Kohle in Schwefelcalcium verwandeln, und dieses wie oben behandeln.

Die Prüfung des CaS_2O_3 erfolgt nach derselben Methode, wie die des $Na_2S_2O_3$.

CaS_2O_3 ist weniger beständig als das Natriumsalz. Es zersetzt sich mitunter, selbst in geschlossenen Gefässen, zu einem gelben Schlamm, der aus S und $CaSO_3$ besteht, und geht an der Luft allmählich in $CaSO_4$ über.

Anwendung. CaS_2O_3 dient

1. Zur Darstellung anderer Thiosulfate, wie des Zn, Cr, Al, namentlich aber des Na-Salzes.

2. Zur Darstellung des Antimonzinnobers: durch Vermischen einer Lsg. von Antimonprotochlorür mit CaS_2O_3 entsteht ein weisser Niederschlag, welcher bald schön roth wird, und dann an der Luft, dem Licht und in SO_2 unverändert bleibt.

Hydroschwefligsaure Salze, Hydrosulfite.

Die wässerige Lsg. von SO_2 oder von $HNaSO_3$ löst Zn auf, ohne H zu entwickeln:

$$SO_2 + H_2O + Zn = ZnSO_3 + H_2 \text{ und}$$
$$SO_2 + H_2 = H_2SO_2.$$

Durch Sättigen der so entstandenen hydroschwefligen Säure, H_2SO_2, mit Kalkmilch oder Natronlauge erhält man die entsprechenden Salze. Diese Säure verdiente mit grossem Rechte die Bezeichnung als „unterschweflige Säure", und ihre Salze die Bezeichnung als unterschwefligsaurer Salze oder Hyposulfite. Um jedoch Verwechselungen zu vermeiden, bedient man sich besser der Bezeichnungen „Hydroschwefligsäure" und „Hydrosulfite". Die Zusammensetzung der hydroschwefligen Säure und ihrer Salze steht noch nicht ganz fest. H. Ost gibt die Formel $H_3S_3O_6$ oder HSO_2 an.

Die namentlich in saurer Lsg. unbeständige Verbindung wirkt sehr stark reduzirend und wird in der Färberei und dem Stoffdruck zum Auflösen von Indigblau, zur Herstellung der hydroschwefligsauren Indigoküpe und auch zum Entfärben von Rübensäften verwendet. Papierztg. 1891. **16.** 1025.

A. Müller (Bull. Soc. Ind. Mulhouse **1874.** 22; B. 1881) benutzt das Natriumhydrosulfit, $HNaSO_2$, zur Reduktion des Indigkarmins, um den Indigogehalt einer Lsg. zu bestimmen.

A. Bernthsen (Ch. N. 1881. **43.** 79, 90) schlägt $HNaSO_2$ oder die hydroschweflige Säure, H_2SO_2, zur quantitativen Bestimmung des im Wasser gelösten O vor.

Vergl. Mohr, Titr. **1873.** 138; C. r. **69.** 196; **76.** 1214; B. **1869.** 431; W. J. 1869. 204; D. **206.** 208.

Wirthschaftliches und Statistik der angeführten Salze. Die wirthschaftliche Bedeutung der angeführten Salze beruht — abgesehen von ihrer

technischen Verwendung -- darin, dass in der Fabrikation von $H_2Ca(SO_3)_2$ ein Mittel gefunden ist, um den Hüttenrauch unschädlich zu machen, und darin, dass durch die Fabrikation der Thiosulfate die lästigen Sodarückstände der Leblanc-Fabrikation wenigstens theilweise beseitigt werden.

Die angeführten Salze werden fast ausschliesslich als Nebenprodukte bestehender industrieller Anlagen gewonnen, namentlich der Hüttenwerke und der Sodafabriken.

In das Deutsche Reich gehen die genannten Salze zollfrei ein. Exportzoll ist ebenfalls nicht vorhanden.

Nach der Statistik des Deutschen Reiches war die Ein- und Ausfuhr von Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ in Mengen von 100 kg folgende:

Jahr	Einfuhr in das Deutsche Reich	Ausfuhr aus dem Deutschen Reiche
1885	899	3 228
1886	1 053	5 754
1887	1 541	7 707
1888	1 172	5 025
1889	479	9 992
1890	1 132	14 137
1891	2 124	19 284
1892	3 119	27 838

Ein- und Ausfuhr des Deutschen Reichs 1890 nach den Ländern der Herkunft resp. der Bestimmung geordnet, in Decitonnen:

	Einfuhr aus	Ausfuhr nach
Zollausschlüssen	2	—
Belgien	53	475
Frankreich	18	247
Grossbritannien	58	4 639
Italien	—	153
den Niederlanden	21	911
Oesterreich-Ungarn	471	228
Russland	—	674
Schweden	—	1 395
der Schweiz	487	195
Japan	—	188
den Vereinigten Staaten von Nordamerika	22	4 498
Britisch Australien	—	176
anderen Ländern	—	358
Im Ganzen	1 132	14 137

Die Preise einiger der angeführten Salze betrugen im Jahre 1887 nach Chr. Heinzerling (Abriss der chemischen Technologie. Berlin und Kassel 1888) für je 100 kg: $HNaSO_3$ 50 Mk., $H_2Ca(SO_3)_2$ 55 Mk., $Na_2S_2O_3$ 30 bis 34 Mk. Die Fabrikation dieser Salze warf augenscheinlich damals einen erheblichen Gewinn ab. 1891 kosteten 100 kg Natriumthiosulfat nur noch 13 Mk.

Jurisch.

Schwefelsäure.

Vorkommen. Die H_2SO_4 kommt im freien Zustande in vulkanischen Dämpfen und in Quellen vor, welche auf vulkanischem Gebiete entspringen. Das Wasser des Rio vinagre, welcher an dem noch thätigen und S absondernden Vulkane Puracé in den mittleren Kordilleren Südamerikas entspringt, enthält 0,111 % freie SO_3 und 0,091 % freie HCl und führt dem Rio Cauca, in den er sich ergiesst, täglich etwa 38 000 kg von beiden Säuren zu. Nach Kosmos 1869 soll der Rio Cauca täglich 34 784 cbm H_2O, enthaltend 37 611 kg H_2SO_4 und 31 654 kg HCl, in das Meer ergiessen. In einer Quelle am Poramo de Ruiz, einem Vulkane in Neu-Granada, fand Lewy 0,5181 % freie H_2SO_4 und 0,085 % freie HCl.

Ferner kommt freie H_2SO_4 vor im Schlamme der Vulkane von Guatemala und San Salvador, in einigen Quellen bei Byrontown in Tennessee, in einem Wasser in Louisiana, welches nach Mallet (Ch. N. **26**. 147) in einem Falle 5,29 g H_2SO_4 in 1 l enthielt. Auch das Meerwasser an einigen Stellen des Golfs von Mexiko ist sauer. Ebenso das Meerwasser bei Santorin, wo nach Landerer das CuO auf den Schiffsbeschlägen sich dadurch auflöst.

Freie H_2SO_4 kommt auch in manchen Grubenwässern vor und zerfrisst die Pumpen und Röhren, macht lederne Ventilklappen brüchig und verkohlt die Holztheile, mit denen sie in Berührung tritt.

Im Sekret der Speicheldrüsen einiger Mollusken, namentlich von Dolium galea, und einiger Schnecken der Tritonium- und Cassis-Arten finden sich 2,47 % freie H_2SO_4, nach Troschel sogar bis 4 % SO_3 und 0,4 % freie HCl (Bödeker und Troschel; de Luca und Pauceri).

Den Ursprung freier Säuren an Vulkanen führt Boussingault auf die Einwirkung von Wasserdampf auf Chloride und der dadurch gebildeten HCl auf glühende Sulfate zurück. S-Metalle, z. B. der Schwefelkies, gehen durch Oxydation in Sulfate über, welche durch Erhitzung freie H_2SO_4 abgeben. Endlich können vulkanische Dämpfe, wie H_2S und SO_2, ja der S selbst, durch Oxydation unter günstigen Bedingungen freie H_2SO_4 liefern (Bischof, Lannoy und Hogarth, zum Theil zusammengestellt in E. Pfeiffer, Kali-Industrie **1887**. 66 ff.).

In gebundenem Zustande findet sich H_2SO_4 in sehr grosser Menge in Gips ($CaSO_4 + 2H_2O$), Anhydrit ($CaSO_4$), Schwerspath ($BaSO_4$), Coelestin ($SrSO_4$), Bittersalz ($MgSO_4 + 7H_2O$) allein oder in Doppelsalzen, Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10H_2O$), Glaserit (K_2SO_4) allein oder in Doppelsalzen, wie z. B. Alaunstein ($K_2SO_4 + Al_2S_3O_{12} + 2H_6Al_2O_6$) u. a. Die grössten Mengen von Sulfaten finden sich in gelöster Form im Meerwasser.

Geschichtliches. H_2SO_4 war nach Rodwell, Birth of Chimistry, wahrscheinlich schon den Alten bekannt und wurde von den Alchemisten seit dem 8. Jahrh. dargestellt. Geber (699 bis 765) bereitete sie durch trockene Dest. von Alaun oder grünem Vitriol ($FeSO_4 + 7H_2O$), und daher entstand die Bezeichnung „Vitriolgeist". Erst später, nachdem man gelernt hatte, den Vitriolgeist in Glasgefässen zu konz., entstand der Name „Vitriolöl".

Basilius Valentinus beschrieb in seinem currus triumphalis antimonii die Darstellung einer Flüss., welche Metalle aufzulösen vermag, und welche er durch Verbrennung eines Gemisches aus S und Salpeter erhielt (Kopp, Ge-

schichte der Chemie 3. 303). Aber er wusste noch nicht, dass diese Flüss. identisch mit dem Vitriolöl sei, dessen Eigenschaften Gerhard Dornäus 1570 beschrieb. Die Identität beider wurde erst 1595 durch Libavius nachgewiesen. Angelus Scala stellte 1613 H_2SO_4 durch Verbrennen von S in feuchten Gefässen bei reichlichem Luftzutritt dar. Lefèvre und Lémery wandten um 1620 bei diesem Verfahren zur Unterstützung der Oxydation noch Salpeter an. Nachdem Cornelius Drebbel für die Ausführung dieses Verfahrens praktische Apparate ersonnen hatte, welche eine fabrikmässige Darstellung der H_2SO_4 gestatteten, wurde dasselbe in England eingeführt, wo Ward 1740 die erste Fabrik in Richmond bei London errichtete.

Ward erhitzte ein Gemenge von S und Salpeter in eisernen Kapseln und fing die H_2SO_4-Dämpfe in gläsernen Vorlagen von 300 l Inhalt auf, die mit etwas H_2O beschickt waren. Sobald das H_2O genügend viel H_2SO_4 aufgenommen hatte, wurde die verd. Säure in Glasgefässen im Sandbade konz. (Man vergl. auch Frémy, Encyclopédie **5**. 83.)

Da die gläsernen Vorlagen, trotzdem sie sorgfältig in Sandbäder eingebettet wurden, häufig sprangen, so wurden sie 1746 durch Roebuck und Garbett durch Bleikästen ersetzt.

Diese ersten Bleikammern in Birmingham und dann in Prestonpans (in Schottland) waren nur etwa 2 m lang und breit; durch eine Thür schob man einen kleinen Wagen hinein, welcher eine Mischung aus S und Salpeter enthielt, die man nach dem Schliessen der Thüre zum Verbrennen brachte. Dieses Verfahren wurde 1766 durch J. Holker in Frankreich eingeführt, welcher in Rouen die erste Fabrik errichtete. 1744 liess La Follie während der Verbrennung des S durch den beigemischten Salpeter gleichzeitig auch Wasserdampf in die Bleikammer strömen. 1793 zeigten Clément und Desormes die Rolle, welche der atmosphärische O in der Erzeugung der H_2SO_4 spielt, und dass man den Salpeterverbrauch ganz bedeutend ermässigen könne, indem man einen Luftstrom durch die Kammer schickt. Die Ausführung dieses Vorschlages machte sofort die Anwendung mehrerer Bleikammern hinter einander nothwendig, und so entstand 1807 in Saint Rollox die erste moderne H_2SO_4-Fabrik. Dadurch wurde sogleich die Ausbeute an H_2SO_4 aus dem S bedeutend gehoben, die bis dahin nur etwa 130 kg H_2SO_4 aus 100 kg S betragen hatte.

In Deutschland wurde das erste Bleikammersystem 1820 in Ringkuhl bei Kassel errichtet, das zweite von Reichard in Döhlen und Potschappel bei Dresden, dem bald darauf die von der königlich württembergischem Regierung unterstützte Anlage bei Heilbronn folgte.

1827 ersann Gay-Lussac den nach ihm benannten Apparat zur Absorption der nitrosen Dämpfe und die Benutzung von HNO_3 an Stelle des Salpeters. An Stelle der alten Holker'schen Fabrik zu Rouen wurde dort 1834 ein grosses Kammersystem gebaut, und in der Fabrik zu Chauny errichtete Gay-Lussac 1835 seinen ersten Thurm, durch welchen er den Salpeterverbrauch ganz bedeutend ermässigte.

Bis zu dieser Zeit benutzte man zur H_2SO_4-Fabrikation fast ausschliesslich sizilianischen Schwefel. Als aber die neapolitanische Regierung die S-Gewinnung in Sizilien 1838 zum Monopol machte und die Ausbeutung desselben der Firma Taix-Aycard & Co. in Marseille übertrug, welche den Preis für 100 kg S von 12,50 auf 35 Frs. heraufsetzte, suchte man den S durch Pyrit zu ersetzen.

In England hatte schon Hill in Deptford 1818 versucht, den Schwefelkies als Rohmaterial für die H_2SO_4-Fabrikation zu benutzen. In Frankreich folgten 1832 die Versuche von Claude Perret in Lyon (Michel Perret, A. ch. 1867. **11**. 479). 1835 war es Perret & Sohn bereits völlig gelungen, durch Abrösten von Schwefelkies H_2SO_4 zu fabriziren. Seit 1833 wurde Schwefelkies von Brem, seit 1837 von Wehrle und Braun in Oesterreich, seit 1839 allgemein in England, seit 1840 auch in einigen Fabriken und Hüttenwerken in Deutschland zur Fabrikation von H_2SO_4 benutzt: In Sachsen, am Harz und am Rhein gewann man sogen. metallurgische H_2SO_4 beim Rösten von Kupferkies, Zinkblende, mit Bleiglanz gemischten Erzen etc. In einer Fabrik bei Berlin wurden die alten S-Oefen aber erst 1866 durch Pyritöfen ersetzt.

In England erfuhr die Fabrikation seit 1859 eine bedeutende Verbesserung durch John Glover, welcher in einer Fabrik zu Newcastle 1861 den ersten der nach ihm benannten Thürme errichtete (Ch. Ind. **1893**. 337). Die Glover-Thürme verbreiteten sich sehr rasch über ganz England, wo die Gay-Lussac-Thürme erst einige Jahre später Eingang fanden. Frankreich dagegen, welches schon seit 1835

im Besitz der Gay-Lussac-Thürme war, nahm die Glover-Thürme erst an, nachdem dieselben sich in England durch langjährige Benutzung bewährt hatten. In Deutschland wurde der erste Gay-Lussac-Thurm 1865 in Freiberg gebaut, die Glover-Thürme wurden aber erst Ende der 70er Jahre eingeführt, nachdem Lunge ihre Wirkungsweise 1871 ausführlich beschrieben hatte (D. **201**. 341).

Der erste Perret'sche Pyritofen war ein einfacher Schachtofen ohne Rost. Im Jahre 1852 nahm Usiglio, in der Fabrik von Merle in Alais, ein Patent auf Muffelöfen zum Rösten von Pyrit, aber seine Abbrände enthielten noch 15 % S. Inzwischen hatte Perret seit 1848 — wie man es auch in England that — den Rost eingeführt und mit Olivier 1865 einen Stückkiesofen mit einem darüber liegenden Fache für Feinkies konstruirt. Bis 1867 entstand dann durch Vermehrung der Platten der gemischte Olivier-Perret'sche Ofen (Scheurer-Kestner, Bl. 1886. **45**. 227).

Im Handel unterscheidet man verschiedene Formen von Schwefelsäure:

1. gewöhnliche oder englische Schwefelsäure in verschiedenen Graden der Reinheit und Konzentration, SG. 1,56 bis 1,84 (52° bis 66° Bé.);
2. rauchende Schwefelsäure oder Nordhäuser Vitriolöl, SG. 1,89 bis 1,90;
3. Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd, SO_3, in fester Form.

Im Handel nimmt die englische Schw. bei weitem den grössten Raum ein, aber ihre Menge ist verschwindend klein im Vergleich zu der Menge H_2SO_4, welche am Ort ihrer Erzeugung zu anderen industriellen Zwecken verbraucht wird.

Als Rohmaterialien für die Fabrikation der gewöhnlichen H_2SO_4 dienen: SO_2, Salpeter, Luft, H_2O und Steinkohlen.

Die SO_2 wird erhalten:

1. durch Verbrennen von S, und zwar mineralischem oder regenerirtem, in fester Form oder als H_2S;
2. durch Abbrennen der Gasreinigungsmasse;
3. durch Rösten von Pyrit, der an manchen Stellen durch Kupferkies, Zinkblende oder mit Bleiglanz gemischte Erze ersetzt wird.

1. Schwefel. In England, Frankreich und Deutschland benutzte man bis zum Jahre 1838, in Nordamerika bis 1882, fast ausschliesslich sizilianischen Rohschwefel, und zwar gewöhnlich die billigste im Handel vorkommende braune Sorte mit 88 bis 90 % nutzbarem S.

Auch jetzt noch wird mitunter S benutzt, um Säure für bestimmte Zwecke darzustellen. Man verwendet dazu ausser dem sizilianischen S auch die Abfälle der S-Regeneration.

2. Gasreinigungsmasse. Zum Reinigen des rohen Leuchtgases benutzt man Eisenhydroxyd, welches nach R. Wagner dem Gase so viel S entzieht, wie zur Bildung von Anderthalb-Schwefeleisen nöthig ist. Kommt die mit S ges. Masse an die Luft, so spaltet der O unter Wärmeentwicklung den ganzen S des Schwefeleisens ab, indem er selbst an dessen Stelle tritt:

$$Fe_2O_3, H_2O + 3H_2S = Fe_2S_3 + 4H_2O;$$
$$Fe_2S_3 + 3O + H_2O = Fe_2O_3, H_2O + 3S.$$

Nach Sorel kann man das Eisenhydroxyd 30 bis 40mal benutzen und erhält dann eine Masse mit 40 bis 65 % S, aus welcher man ausser anderen werthvollen Substanzen auch S gewinnen kann.

Die Zusammensetzung der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse ist sehr verschieden, da man Eisenhydroxyd mit verschiedenen Beimischungen benutzt: Raseneisenerz, das Lux'sche alkalisirte Eisenoxydhydrat, Rückstände der Bauxit-Ver-

arbeitung, Schwefelkiesabbrände, das bei der Anilinbereitung abfallende Eisenoxyd und andere industrielle Abfälle, die wesentlich aus Eisenoxyd bestehen. Die Massen werden häufig, um sie lockerer zu machen, mit Sägespähnen oder Koksklein gemischt. Ausserdem erzeugen verschiedene Kohlensorten auch verschiedene Mengen der ausser dem S in der Gasreinigungsmasse sich ansammelnden Substanzen. G. Lunge führt Lunge, Sodaindustrie **1**. 105 f. und in „Industrie des Steinkohlentheers", 3. Aufl., Braunschweig 1888, eine grosse Zahl Analysen von Davis (Ch. N. 1874. **29**. 30 und ebenda **36**. 189) an, welche einen S-Gehalt bis zu 68 % zeigen.

Eine 8mal gebrauchte Gasmasse enthielt nach Bunte:

Schwefelsaures Ammoniak	0,77 %,
Ferrocyanammonium und Cyanammonium	4,40 „
Rhodanammonium	14,08 „
Eisenhydroxyd	16,82 „
Berliner Blau	11,12 „
Schwefel	33,50 „
Sägespähne, Theer etc.	19,31 „
	100,00

Nach Knublauch wurden bei der Verarbeitung von 40 000 t Steinkohlen 16 t S im Gaswasser und 114 t S in der Gasreinigungsmasse aufgefangen. 1000 kg westfälische Steinkohlen geben 2,8 kg S in der Gasreinigungsmasse.

Aus der Gasreinigungsmasse kann man den S durch Ausschmelzen unter H_2O und Dampf von 3 Atm. Spannung, oder durch Extraktion mittelst CS_2 gewinnen. Der so erhaltene S ist jedoch stets durch theerige Beimischungen missfarbig und daher geringwerthig. Will man die Masse direkt zur H_2SO_4-Fabrikation verwenden, so laugt man sie mit H_2O aus, um die NH_3- und Cyansalze zu gewinnen, trocknet sie und bringt sie dann zum Abrösten in einen Plattenofen. Die Abbrände können von neuem zur Gasreinigung dienen.

Bei der Prüfung der Gasreinigungsmasse kommt hier nur ihr S-Gehalt in Betracht. Um denselben zu definiren, muss man aber auch den Feuchtigkeitsgehalt bestimmen. Man thut dies, indem man ein mit dem Stichbohrer gezogenes Durchschnittsmuster wägt und in einem Exsiccator über Chlorcalcium trocknet. Dann extrahirt man 50 bis 100 g des völlig getrockneten Musters mit CS_2, bis derselbe wasserhell abläuft. Die Lsg. wird der Dest. unterworfen, der rückständige S geschmolzen und gewogen.

Da die Gasreinigungsmasse aber mitunter auch wechselnde Mengen von Kalk und anderen Substanzen enthält, welche bei der Verbrennung einen Theil des S zurückhalten, so wendet man nach Zulkowsky eine Methode an, welche nur auf den in Form von SO_2 gewinnbaren Theil des S Rücksicht nimmt (D. **241**. 52; Lunge, Taschenb. **1892**. 111). Man verbrennt den Gasschwefel mit Hülfe von platinirtem Asbest, leitet die Gase in eine Lsg. von KOH und unterbromigsaurem KOH und bestimmt die dort kondensirte oder gebildete H_2SO_4 durch Fällung mit $BaCl_2$.

3. Schwefelkies findet sich in zahlreichen Abarten in verschiedenen Formationen der Erdrinde in fast allen Ländern.

Reiner Schwefelkies, FeS_2, kryst. in messinggelben Würfeln (Pyrit, tesseraler Eisenkies) oder in rhombischen Formen (Markasit, Speerkies), SG. 4,9 bis 5,2; er enthält 53,33 S und 46,67 Fe.

Meist ist der Schwefelkies mit anderen S-Metallen gemischt, namentlich mit Kupferkies, Zinkblende und Bleiglanz. Da diese Körper folgende Zusammensetzungen haben:

Schwefelkies FeS_2		Kupferkies $FeCuS_2$		Zinkblende ZnS		Bleiglanz PbS	
S	53,33 %	S	34,89 %	S	33 %	S	13,4 %
Fe	46,67 „	Fe	30,53 „	Zn	67 „	Pb	86,6 „
		Cu	34,58 „				
	100,00 %		100,00 %		100,0 %		100 %

so enthält der damit gemischte Schwefelkies weniger S als reiner Pyrit. Dieser Nachtheil wird aber dadurch aufgewogen, dass diese zufälligen

Beimischungen, mit anderen gepaart, gewinnbringende Industrien ermöglichen. Denn ausser Cu, Zn, Pb findet man im Schwefelkies häufig wechselnde Mengen von Se, As, Tl, Mn, Co, Ag, Au (Playfair, Ch. N. 1879, 39. 245). Ueber das Vorkommen von Au in Pyriten siehe Schneider (B. 1891. 24. 2241). Der Au-haltige Schwefelkies von Schemnitz in Ungarn wird geradezu als Golderz behandelt.

Ausser dem gewöhnlichen Schwefelkiese findet man in Sedimentärgesteinen einen hellgrauen Schwefelkies vom SG. 4,65 bis 4,9, welcher an der Luft verwittert und sich dabei mit Kryst. von schwefelsaurem Eisenoxydul überzieht, deren Zwischenräume sich mit freier H_2SO_4 füllen.

Magnetischer Schwefelkies, Fe_7S_8 (Magnetkies), ist dunkelgelb bis kupferroth, SG. 4,4 bis 4,7, und enthält 39,5 % S und 60,5 % Fe.

In Deutschland findet sich das grösste Schwefelkieslager bei Meggen in Westfalen, welches 1852 entdeckt wurde. Dasselbe erstreckt sich dem Laufe der Lenne entlang über etwa 4 km in einer Mächtigkeit von 1,5 bis 3 m. Der Schwefelkies bildet hier in schwerspathhaltigem Gestein dichte Massen oder Knollen und Nester mit 45 bis 47 % S. Er enthält wenig As, aber ungefähr 6 % Zn. Er lässt sich zwar leicht rösten, aber wegen seines Zn-Gehalts nicht vollständig. Seiner Farbe nach wird er „Graueisenkies" genannt.

Ein anderes wichtiges Lager von 3 bis 10 m Mächtigkeit auf einer Fläche von 600 000 qm findet sich bei Schwelm in Westfalen. Hier bildet der gelbe bis braune Schwefelkies bröckelige Massen zwischen mitteldevonischem Sandstein und Eisenkalkstein mit thoniger Gangart, von der er durch Schlämmen befreit wird. Er enthält 40 % S und nur wenig As.

Andere Fundstätten sind: Lintorf bei Düsseldorf, Iserlohn, Bensberg bei Deutz, Welckenrath bei Aachen; der Rammelsberg bei Goslar, wo der Schwefelkies namentlich mit Kupferkies zusammen, aber auch mit vielen anderen Mineralien vorkommt; Elbingerode am Harz, Insel Wollin (Kreidemergel), Merzdorf in Schlesien, Inowraclaw (in 126,4 m Tiefe in tertiären Thonschichten).

Der Schwefelkies aus der „Sicilia"-Grube bei Meggen enthält nach einer Privatmittheilung von Herrn Dr. C. Reidemeister 40 bis 46 % S, durchschnittlich 42 %. Unterbestandtheile sind in erster Linie Thonschiefer, dann Zinkblende (2 bis 5 % Zn), ferner Dolomit, Kupferkies, selten etwas Schwerspath und Kalkspath, sehr selten etwas Bleiglanz. Zuweilen durchziehen rothe Streifen von Rotheisenstein den Dolomit. Der Kies hat verhältnissmässig wenig As und Se, aber viel Tl, welches vielleicht in der Zinkblende enthalten ist, und welches sich als in H_2O llösl. Thalliumsulfat in den Zügen zwischen Oefen und Glover-Thurm absetzt.

In Oesterreich-Ungarn befinden sich die bedeutendsten Lager bei Schemnitz im Honter Komitat und bei Schmölnitz im Zipser Komitat in Ungarn, ferner in Steiermark und in Tyrol. Die ungarischen Kiese enthalten gewöhnlich 44 bis 48 % S, 0,5 % Cu und 1 bis 3 % Zn; die steiermärker 48 bis 52 % S, die tyroler aber nur 40 bis 42 % S bei 1 bis 1,5 % Cu und 2 bis 3 % Zn.

In Italien findet sich Schwefelkies in den Thälern, die den Monte Rosa umgeben, namentlich im Thal von Aosta, im Thal von

Bergamo, zu Traversella in Piemont, bei Pallanza und auf Elba. Nach Lunge enthält der Pyrit von Val d'Aosta 48 bis 50% S, aber auch viel As und ist leicht schmelzbar. Der Pyrit von Pallanza hat nur 30 bis 35% S, daneben ½ bis 1% Ni. Der von Genua nach England gebrachte Pyrit war sehr kryst. und zerfiel im Ofen, wurde daher nicht gern benutzt.

Frankreich besitzt nach A. Girard und H. Morin Schwefelkieslager im Département du Rhône zu beiden Seiten des Flüsschens Brevenne, westlich von Lyon und nördlich von St. Etienne.

Nach Scheurer-Kestner enthält der Pyrit aus den Gruben von Sain-Bel und Chessy 45 bis 48% S mit sehr wenig As und Se, derjenige von Chessy auch 1 bis 2% Cu und Zn.

Im Département Ardèche wird ein kleineres Lager ausgebeutet, welches sich am rechten Rhôneufer bei den Ortschaften Tournon, Saint-Peray und Soyons befindet.

Der Pyrit von Soyons enthält viel As und Fluorcalcium, welches in der H_2SO_4-Fabrikation lästig wird. Die Gangart besteht aus Thon und Kieselsäure. Er lässt sich aber sehr gut abrösten.

Das Département Gard enthält ein sehr bedeutendes Lager nordwestlich von Nimes. Von hier aus werden die H_2SO_4-Fabriken im Süden Frankreichs versorgt.

Der Schwefelkies findet sich hier in sehr zahlreichen Adern in Lias, Trias und oolithischem Kalkstein, zeigt aber nicht die Mächtigkeit wie bei Chessy und Sain-Bel, und enthält zuweilen Fluorcalcium in schädlicher Menge.

Ausserdem besitzt Frankreich noch Schwefelkieslager bei Saint-Etienne, in den Départements Savoyen, Isère, Aude und Allier, bei Creuzot und in Algier. In der Champagne wird ein weisser Pyrit mit 43 bis 47% S gefunden.

In Belgien gibt es Schwefelkieslager zu Theux bei Spaa und zu Vedrin bei Namur. Der Pyrit wird hier in der Regel nur als Nebenprodukt bei der Förderung der Zink- und Bleierze gewonnen.

In Grossbritannien kommt nur der Pyrit von Wicklow in Irland in Betracht. Derselbe bildet mächtige Lager in kieseligem Thonschiefer, ist sehr hart und schieferig und brennt sich schwer. Der irische Pyrit verlangt starke Hitze und daher tiefe Kilns. Er ist immer Cu-haltig. Die grosse Masse enthält nur 30 bis 35% S, doch kommt im Thal von Ovoca bei Wicklow auch ein reicherer Pyrit vor.

England selbst besitzt kleine Fundstätten in Cornwall und Devonshire. Im Norden benutzt man auch den in Northumberland und Durham aus Steinkohle ausgewaschenen Pyrit. Die englischen Pyrite spielen aber wirthschaftlich keine grosse Rolle.

In Schweden findet sich Schwefelkies nur in Fahlun. Derselbe enthält 43 bis 48% S und merkliche Mengen Cu. Dieses Lager soll sehr gross sein, es wird aber wegen der Transportschwierigkeiten nicht ausgebeutet.

Norwegen dagegen besitzt drei sehr bedeutende Fundstätten: auf der Insel Ytteröen bei Drontheim, bei Röros und bei Vigsnes. Die skandinavischen Schwefelkiese sind nahezu frei von As, Ag und Au.

Die norwegischen Pyritlager werden seit 1859 in grossem Massstabe ausgebeutet.

Die Iberische Halbinsel besitzt ein unerschöpfliches Lager von Schwefelkies, welches sich am Südabhange der Sierra Morena von der Westgrenze der Provinz Sevilla parallel mit dem Gebirgszuge unter der Guadiana hindurch, in die portugiesischen Provinzen Alemtejo und Algarve und bis ans Meer fortsetzt. Die Gesammtlänge dieses grössten Lagers in Europa beträgt etwa 170 km bei einer Breite von 20 bis 30 km. Der Pyrit bildet grosse linsenförmige Einlagerungen im kryst. Schiefer und metamorphischen Thonschiefer von 300 bis 500 m Länge und 40 bis 60 m Dicke. Er findet sich besonders dort, wo Granit und Porphyr die Schichten geworfen haben.

Diese Erzlager wurden schon von den Phöniziern und Römern ausgebeutet, aber nur um der schmalen vertikalen Adern schwarzen Kupferkieses willen, welcher 10 bis 40 % Cu enthält. Erst seit 1855 wird das Erzlager wieder systematisch abgebaut.

Die grössten Mengen Erz liefert die Tharsis Company, Mason and Barry und die Rio Tinto Company.

Seit einigen Jahren führt die Société Commerciale in Antwerpen einen sehr reichen spanischen Pyrit von Aguas teñidas ein, welcher 51 bis 52,7 % S enthält. Gegenwärtig bemüht sich auch die Pomaron-Comp. (Mason und Barry), ihr reiches portugiesisches Erz namentlich nach Deutschland einzuführen.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika hat man erst seit 1882 begonnen, die sehr ausgedehnten Pyritlager namentlich in New Hampshire und Virginia auszubeuten. Ausserdem findet sich Schwefelkies noch in Vermont, Massachusetts, New York, North Carolina, Georgia, Tennessee, Alabama und einigen westlichen Staaten.

Andere Fundstätten, welche auch zum Theil ausgebeutet werden, kennt man in Kanada, Australien, Japan, Russland, der Schweiz und in Island.

Analysen der wichtigsten Schwefelkiese.

Bestandtheile	Portugiesischer von San Domingo	Spanischer von Rio Tinto	Ungarischer von Schmölnitz (bester)	Französischer von Chessy	Norwegischer von Vigsnes	Deutscher von Meggen	Belgischer von Namur	Irischer von Wicklow	Amerikanischer von New-Hampshire
S	49.90	49,00	49.89	47,34	45,00	44,78	42,80	33,90	46,00
Fe	41,41	43,55	43,26	41,72	40,06	37,49	36.70	30,11	40,00
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	—	7,23	—	—
Cu	2,46	3,20	0.32	0,05	3,73	Null	—	1,16	3,75
Zn	0.44	0,35	0,08	—	0,25	4.23	0,40	3,78	4,00
Pb	0,98	0,93	0,03	—	1,32	0,14	0,92	2,09	Null
Ag	Spur	Spur	0,01	—	—	—	—	—	—
As	0.55	0,47	0,14	0,02	0,18	0,07	0,20	0,30	Spur
CaO	0,28	0,14	0,32	—	0.76	0,87	0,47	0,84	—
MgO	—	—	0.21	—	—	0,20	—	—	—
Al_2O_3	1.72	1,70	0.50	10,79	6,36	11,08	Spur	1,20	6,25
SiO_2			2,34				8,86	25,81	
SO_3	—	—	1,21	—	—	0,66	—	—	—
CO_2	—	—	0,48	—	0.27	0,20	0.37	—	—
O und Verlust	0,75	0,70	1,21	0,08	1,03	0,05	—	1,81	—
H_2O					1.04		1,46		
	98,49	100,04	100,00	100,00	100,00	99,77	99,41	100,00	100.00

Ausser den hier erwähnten Bestandtheilen enthält der Schwefelkies von den verschiedenen Fundorten noch kleine und sehr wechselnde Mengen von Se, Te, Sb, Bi, Tl, Mn, Co, Ag, Au.

Bei der Prüfung des Schwefelkieses kommt es hauptsächlich auf die Ermittelung des S-Gehaltes an.

Verfasser giebt folgender Methode den Vorzug:

Ungefähr 1 g des sehr fein gemahlenen Musters wird gewogen, und bei ca. 105° im Luftbade 1 bis 1½ Stunden getrocknet (Feuchtigkeitsgehalt). Dasselbe wird auf einer Glasplatte oder auf Glanzpapier mit etwa 5 g fein gemahlenem und trockenem chlorsaurem Kali innig gemischt. Die Mischung wird darauf mit etwa 5 g reinem calcinirtem Na_2CO_3 gemischt, in einen Pt-Tiegel (von ca. 7 cm Durchmesser) gebracht, mit einer Lage von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron bedeckt und geschmolzen. Während der Schmelzung hält man den Tiegel mit einem Platinblech bedeckt.

Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heissem H_2O und filtr. Nachdem man das Unlösliche (Eisenoxyd) gut ausgewaschen hat, übersättigt man die Lsg. mit reiner HCl, erh. sie zum Kochen und fällt sie mit kochender Lsg. von $BaCl_2$. Von dem gefällten und abgesetzten $BaSO_4$ filtr. man die klare Flüss. durch schwedisches oder dänisches Filtrirpapier ab, kocht den Ng. mit H_2O auf, dem man einige Tropfen HCl zusetzt, lässt wieder klären, dekantirt durch das Filter und wiederholt das Auswaschen des Ng. drei- bis viermal, zuletzt mit reinem H_2O. Dann erst bringt man den Ng. aufs Filter und wäscht ihn hier mit heissem H_2O völlig aus.

Man kann den Ng. noch feucht mit dem Filterpapier in einen Pt-Tiegel bringen, um ihn zu glühen. Nur hat man zunächst das H_2O mit Vorsicht auszutreiben, und den Tiegel zu öffnen, sowie das Papier verkohlt, damit nicht Reduktionen eintreten. Man lässt den Ng. über H_2SO_4 erkalten. 1 g desselben ist = 0,13734 g S.

Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile des Schwefelkieses erfolgt nach der gewöhnlichen Methode.

Der Antheil des S, welcher abgeröstet werden kann, hängt von der Beschaffenheit des Pyrits ab.

In französischen Fabriken rechnet man denjenigen Theil des S als für die H_2SO_4-Fabrikation nicht nutzbar, welcher an Cu gebunden ist, welcher mit dem $CaCO_3$ Gyps bildet, und die Hälfte des S, welcher an Zn gebunden ist. Demnach hat man in Abrechnung zu bringen:

für je 1% Cu . . . . 0,505% S
" " 1% $CaCO_3$ . . . 0,320 "
" " 1% Zn . . . . 0,245 "

Wirthschaftliches und Statistisches über Pyrit. Die Anwendung des Pyrits erfolgt hauptsächlich, weil der S in Form von Pyrit zu einem weit billigeren Preise angeboten wird, denn als Rohschwefel — und dann, weil man den Pyrit zur Gewinnung der in ihm enthaltenen Metalle abrösten muss, also SO_2 als Nebenprodukt erhält, welche man nicht in die Luft entweichen lassen kann, ohne die Nachbarschaft zu schädigen.

Der Schwefelkies geht durch das Abrösten in mehr oder weniger reines Eisenoxyd über. 100 kg Pyrit hinterlassen gewöhnlich 70 bis 73 kg Abbrände. Da während des Abröstens ein Theil des O der Luft verbraucht wird, um Fe_2O_3 zu bilden, so erhält man ein durch N verd., also ärmeres Verbrennungsgas als bei Anwendung von Rohschwefel. In Folge dessen hat man für Pyrit einen mindestens 1,3 mal so grossen Kammerraum anzuwenden, als für S. Ausserdem erfordert Pyrit einen etwas grösseren Aufwand von Salpeter. Beide Umstände scheinen zu bewirken, dass die Dauer der Bleikammern etwas verkürzt wird.

Während die H_2SO_4 aus Rohschwefel ganz rein ist, erfordert die aus Pyrit fabrizirte Säure, da der letztere gewöhnlich As enthält und auch Flugstaub bildet, für bestimmte Verwendungen noch besondere Reinigung.

Es ist stets vortheilhaft, den Pyrit so vollständig wie möglich abzurösten. Aber hierin gibt es praktische Grenzen. Cu-haltige Pyrite werden nur so weit abgeröstet, dass alles Cu in den Abbränden noch als Schwefelkupfer (Kernröstung) vorhanden ist, weil dasselbe dann leichter zu gewinnen ist. Während der Werth des Pyrits durch seinen Cu-Gehalt erhöht wird, wird er durch andere Beimischungen

vermindert: Zn, Pb und $CaCO_3$ bilden während des Röstens zum Theil unzersetzliche Sulfate; Fluorcalcium entwickelt HFl, welche alle Glas- oder Thontheile und vielleicht das Pb der Kammern selbst angreift; das As bildet einen lästigen Flugstaub von arseniger Säure; die Gangart endlich kann ein sehr schädliches Schmelzen oder Verschlacken bewirken, oder, wenn sie aus H_2O-haltigen Silikaten (Zeoliten) besteht, ein heftiges Zersprengen und Zerstäuben des Pyrits in den Oefen veranlassen.

Stark verwitterter Pyrit enthält viel Eisensulfat, welches durch Glühen SO_3 entbindet. Das letztere kann durch theilweise Kondensation zu H_2SO_4 den gusseisernen Theil des Gaskanals zerstören.

S-arme Kiese, wie zum Beispiel der von Wicklow mit 35 % S, haben für gleiche S-Gewichte geringeren Werth als S-reichere Kiese, wie zum Beispiel diejenigen aus Norwegen, Spanien oder Portugal 49 % S. Denn die Kosten für den Transport, für das Zerbrechen und für die Arbeit an den Oefen müssen für das Bruttogewicht bezahlt werden, aus welchem man bei den ersteren Kiesen eine geringere Ausbeute an H_2SO_4 erzielt. Ausserdem lassen sich arme Kiese in der Regel nicht so leicht abrösten wie reiche.

Angenommen, 100 kg Pyrit mit 35 % S hinterlassen 75 kg Abbrände mit 4 % S oder 3 kg S, so sind 32 kg S verbrannt worden; — ferner, 100 kg Pyrit mit 49 % S hinterlassen 70 kg Abbrände mit 2,5 % S oder 1,75 kg S, so sind 47,25 kg S verbrannt worden. Das Werthverhältniss in Bezug auf die S-Nutzung von je 100 kg der beiden Pyritsorten würde dann gleich 32 : 47,25 sein, oder wie 1 : 1,476, während 35 : 49 sich nur wie 1 : 1,40 verhält.

Da die armen Kiese noch dazu gewöhnlich kein Cu enthalten, also ziemlich werthlose Abbrände liefern, so ist es nicht zu verwundern, dass die reichen und zugleich gutartigen norwegischen, spanischen und portugiesischen Kiese überall, wo sie Eingang fanden, die armen Kiese verdrängt haben.

Pyrit-Statistik. Im Deutschen Reiche wurden folgende Mengen Schwefelkies gefördert, eingeführt, ausgeführt und verbraucht (in Tonnen zu 1000 kg):

Jahr	Gefördert		Eingeführt		Ausgeführt		Verbraucht im Ganzen		Verbrauch zur Fabrikation von Schwefelsäure, geschätzt
	t	Werth in 1000 M.	t	Werth in 1000 M.	t	Werth in 1000 M.	t	Werth in 1000 M.	t
1880	112 288	1 164,2	78 399	1 882	15 025	346	175 662	2 700,2	168 600
1885	116 212	959,1	130 502	3 002	27 938	447	218 776	3 514,1	218 700
1890	122 372	1 007,8	209 477	4 214	8 276	124	323 573	5 097,8	312 100
1891	128 288	957,9	238 644	4 773	9 393	141	357 539	5 589,9	345 600
1892	113 461	841,4	218 272	3 929	9 951	129	321 782	4 641,4	310 000
1893	121 334	877,7	274 766	5 221	15 889	207	380 211	5 891,7	365 000

Die Förderung geschah hauptsächlich in Meggen; die Einfuhr bestand wesentlich aus spanischem Pyrit und einem beträchtlichen Antheil von portugiesischem; die Ausfuhr richtete sich anfänglich nach Belgien, jetzt vornehmlich nach Oesterreich; der Verbrauch vertheilt sich über ganz Deutschland, namentlich aber auf die rheinischen, westfälischen, sächsischen, schlesischen und die Mannheimer Fabriken.

In Grossbritannien berechnet sich der Pyritverbrauch aus der inländischen Förderung und der Einfuhr, da eine Ausfuhr von Pyrit nicht stattfindet, wie folgt (in Tonnen zu 1067 kg):

Jahr	Förderung		Einfuhr		Verbrauch	
	t	Werth in £	t	Werth in £	t	Werth in £
1880	31 708	23 004	658 049	1 522 724	689 757	1 545 728
1885	29 860	18 517	654 521	1 252 623	684 381	1 271 140
1890	16 018	7 666	656 891	1 219 488	672 909	1 227 154
1891	15 463	8 002	616 227	1 126 247	631 690	1 134 247
1892	14 000	7 000	604 411	1 063 506	618 411	1 070 506

Die Förderung bedeutet wesentlich irischen Pyrit. Die Einfuhr kam zu etwa drei Vierteln bis zwölf Dreizehntel aus Spanien, der Rest aus Portugal und Norwegen.

In Frankreich wurden folgende Mengen Pyrit gefördert, eingeführt, ausgeführt und verbraucht (in Tonnen zu 1000 kg):

Jahr	Förderung		Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	t	Werth in 1000 Frs.	t	Werth in 1000 Frs.	t	Werth in 1000 Frs.	t	Werth in 1000 Frs.
1880	132 288	2 095,3	21 357	640,7	12 125	606,3	141 520	2 129,7
1885	181 650	2 797,2	18 350	550,5	24 026	1 201.3	175 974	2 146.4
1890	229 661	3 279,6	39 553	988,8	15 908	397.7	253 306	3 870,7
1891	246 827	3 412,1	45 457	1 136,4	12 120	303,0	280 164	4 245,5
1892	230 480	2 863,3	47 502		22 455		255 527	

Der Pyrit wird hauptsächlich bei Lyon gewonnen (Chessy und Sain-Bel). Die Einfuhr kam früher meistens aus Norwegen, später vorwiegend aus Portugal und dann aus Spanien. Die Ausfuhr richtete sich fast ausschliesslich nach Belgien und der Schweiz.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika ist der Pyritverbrauch in rascher Zunahme begriffen, wie aus folgender Tabelle nach Rothwell (The Mineral Industry **1893**, 6) ersichtlich ist (in Tonnen zu 1000 kg).

Jahr	Förderung		Einfuhr	Verbrauch
	t	Werth in Dollars	t	t
1885	49 786	220 500	43 862	93 648
1890	113 652	244 265	115 000	228 652
1891	111 105	317 280	130 000	241 105
1892	107 985	357 000	210 000	317 985

Der Pyrit wurde hauptsächlich in New Hampshire und Virginia gewonnen. Die Einfuhr bestand ausschliesslich aus Rio-Tinto-Pyrit. Ausfuhr ist nicht vorhanden.

Generaltabelle über Schwefelkies um das Jahr 1880.

Land	Förderung t	Einfuhr t	Ausfuhr t	Verbrauch t	Quelle
Deutschland . . .	112 288	78 399	15 025	175 662	Statistik
Oesterreich . . .	8 918	10 000 (Oesterreich und Ungarn)	25 201	50 000	Zum Theil geschätzt
Ungarn	56 283				
Belgien	7 913	16 000	3 018	20 895	Schätzung
Holland	Null	43 899	40 512	3 387	Zum Theil geschätzt
Frankreich . . .	132 288	21 357	12 125	141 520	Statistik
Grossbritannien . .	31 708	658 049	—	689 757	Statistik
Italien	4 663	—	—	4 663	Statistik
Norwegen	65 258	Null	65 258	Null	Statistik
Schweden	1 482	—	—	1 482	Statistik
Portugal	166 519	Null	166 519	Null	Berechnet
Spanien	520 000	Null	520 000	Null	Berechnet
Russland	10 000	—	Null	10 000	Schätzung
Schweiz	1 356	2 144	Null	3 500	Schätzung
Vereinigte Staaten Amerikas . . .	2 032	11 000	Null	13 032	Statistik
Canada	25 000	—	10 000	15 000	Schätzung
Andere Länder . .	—	16 810	—	16 810	
Die Erde	1 145 708	857 658	857 658	1 145 708	

Ausserdem sind in Spanien etwa 650 000 t Schwefelkies gefördert und an freier Luft abgeröstet worden.

Generaltabelle über Schwefelkies um das Jahr 1890.

Land	Förderung t	Einfuhr t	Ausfuhr t	Verbrauch t	Quelle
Deutschland . . .	122 372	209 477	8 276	323 573	Statistik
Oesterreich . . .	5 422		4 446		Statistik
Ungarn (fisk. 45 959, priv. 60 000 t) .	105 959	22 879	60 000	69 814	Schätzung
Belgien	5 051	26 600	2 820	28 831	Zum Theil geschätzt
Holland	Null	115 395	106 575	8 820	Zum Theil geschätzt
Frankreich . . .	229 661	39 553	15 908	253 306	Statistik
Grossbritannien . .	16 018	656 891	—	672 909	Statistik
Italien	14 755	—	—	14 755	Statistik
Norwegen	56 000	Null	56 000	Null	Handelsbericht
Schweden	1 135	1 000	Null	2 135	Handelsbericht
Portugal	73 230	Null	73 230	Null	Berechnet
Spanien	885 635	Null	885 635	Null	Berechnet
Russland	16 000	2 200	Null	18 200	Schätzung
Schweiz	158	3 500	Null	3 658	Schätzung
Vereinigte Staaten Amerikas . . .	113 652	115 000	Null	228 652	Statistik
Canada	44 671	—	24 671	20 000	Zum Theil geschätzt
Andere Länder . .	—	45 066	—	45 066	
Die Erde	1 689 719	1 237 561	1 237 561	1 689 719	

Zur Pyritförderung und zum Verbrauch während des Jahres 1890 sind noch etwa 1 271 000 t zu rechnen, welche spanischen Gruben entnommen und an freier Luft geröstet worden sind, so dass sie für die Fabrikation von H_2SO_4 keine Bedeutung haben.

Im Schwefelkies bezahlt der Fabrikant nur den S, wodurch er Cu-freie Pyrite gewöhnlich vollständig kauft. Er hat dann für die Beseitigung der Abbrände selbst zu sorgen. Bei Cu-haltigen Pyriten aber braucht der Fabrikant nur den S-Gehalt in den Pyriten zu kaufen, während die Beseitigung der Abbrände ihm durch die Kupferhütten abgenommen wird.

Der geringe Gehalt an Ag und Au vieler Pyrite hat auf den Preis keinen merklichen Einfluss.

In England wird der Preis des Pyrits nach seinem S-Gehalt ausgedrückt. 1 % S gilt dabei als Bestimmungseinheit: „Unit". Steht z. B. der Marktpreis der Unit auf 6 Pence, so kostet 1 t Pyrit mit 49 % S $49 \times 6 = 294$ Pence oder ungefähr 24,50 Mark. Dabei wird die Tonne gewöhnlich zu 21 Cwts. oder zu 1066,8 kg gerechnet (long ton); d. h. für Verstreuung oder Verlust während des Transports werden dem Käufer 5 % des Gewichts zugegeben. Die gewöhnliche englische Tonne (ton) hat nur 20 Cwts. oder 1016 kg und wird zum Unterschiede mitunter auch „short ton" genannt. (Nicht zu verwechseln mit den gleichlautenden amerikanischen Bezeichnungen: long ton = 20 Cwts. = 2240 lbs. = 1016,6 kg; short ton = 2000 lbs. = 907,2 kg.)

4. Zinkblende. Während Schwefelkies, wenn er in geeigneten Oefen einmal entzündet ist, ohne äussere Wärmezufuhr weiterbrennt, bedarf Zinkblende zu ihrer Abröstung noch besonderer Erhitzung. Da ein Zn-Gehalt des Schwefelkieses, bei dessen üblicher Verarbeitung, einen S-Verlust bedeutet, so ist die Abröstung der Zinkblende ein überaus schwieriges technisches Problem.

Die ausgedehnten Lager von Zinkblende in Westfalen, Rheinland und Belgien, Sachsen, Oberschlesien, und deren Verhüttung machten

es zum dringenden Bedürfniss, die Zinkblende in solcher Weise abzurösten, dass die dabei entstehende SO_2 zur Fabrikation von H_2SO_4 benutzt werden könnte. Dies gelang zuerst F. W. Hasenclever um die Mitte der 50er Jahre. Seit 1862 der Schüttofen von Gerstenhöfer in Freiberg ermunternde Resultate lieferte und 1866 auch in Stolberg eingeführt wurde, seit R. Hasenclever und Helbig 1870 ihren geneigten Ofen konstruirten, und namentlich, seit Eichhorn und Liebig ihren ausgezeichneten Blenderöstofen, D.R.P. Nr. 21032 v. 2. Mai 1882, schufen, hat die Verwendung der Zinkblende zur H_2SO_4-Fabrikation in Deutschland sehr bedeutend zugenommen.

Im Auslande kommt die Zinkblende für diesen Industriezweig gar nicht, oder nur in höchst untergeordneter Weise — wie z. B. in Belgien und England — in Betracht.

Reine Zinkblende enthält 32,9 % S und 67,1 % Zn. Da sie aber meistens mit Pb- und Fe-Erzen gemischt vorkommt, und mit kalkiger, thoniger oder kieseliger Gangart durchsetzt ist, so ist der S-Gehalt der zur Abröstung kommenden Zinkblende stets geringer. W. Minor theilt in der Ch. Z. 1889. 13. 1602 vier Analysen von Zinkblende aus verschiedenen Gruben mit:

Schwefel	30,24	27,94	22,11	21,05
Zink als ZnS . .	27,73	27,17	34,46	31,16
Zink ausserdem .	5,03	4,75	5,83	6,65
Eisen	15,98	13,12	2,06	2,33
Gangart (Diff.) . .	21,02	27,02	35,54	38,81

In diesen Zinkblenden wurde der Gehalt an lösl. Zn durch Kochen mit essigsaurem Ammoniak, und der Gesammtzinkgehalt bestimmt. Die in Deutschland verarbeitete Zinkblende enthält durchschnittlich 26 % S.

Statistisches. In Preussen und Belgien wurden folgende Mengen Zinkblende gewonnen (in Tonnen zu 1000 kg):

Jahr	In Preussen			In Belgien		
	t	Werth in 1000 Mk.	Preis für 1 t in Mk.	t	Werth in 1000 Frs.	Preis für 1 t in Frs.
1881	185 679	10 791,7	58,12	8 169	539,4	66,02
1885	260 080			11 597	470,3	40,55
1890	362 464	19 036,6	52,52	10 370	872,0	84,09
1891	378 082	20 068,6	53,08	10 200	816,0	80,00
1892	407 987	16 095,1	39,45			

In Schweden werden seit 1885 jährlich etwa 25 000 t Zinkblende gefördert.

Man erkennt aus dieser Statistik, dass die Zinkblende in Deutschland eine wirthschaftlich sehr viel wichtigere Rolle spielt, als der Schwefelkies.

5. Die Verwendung von Kupferkies und gemischten Erzen (Zinkblende und Bleiglanz) zur Fabrikation von H_2SO_4 ist namentlich auf der Okerhütte bei Goslar seit 1841 in grossem Maassstabe entwickelt worden.

Nach Bräuning wurden 1877 auf der Okerhütte 15000 t Erz in folgenden Sorten zur Verarbeitung genommen:

1. Schwefelkiese etwa . . . . 2500 t
2. Gewöhnliche Kupferkiese . . . . 4200 „
3. Gemischte Erze . . . . 3350 „
4. Reiche Kupfererze (mit Ausschluss der reichsten) 750 „
5. Kiesige Bleierze . . . . 4200 „

Ueber die Erzsorten 2 bis 5 geben folgende Analysen Aufschluss (nach Bräuning):

	Gewöhnlicher Kupferkies	Gemischtes Erz	Reiches Kupfererz	Bleierz
S	41,08	27,18	32,89	25,00
Fe	34,93	16,26	25,32	11,86
Cu	7,90	5,06	15,66	0,55
Zn	3,71	18,99	7,90	23,86
Pb	2.17	9,52	4,88	11,79
Ag	0,010	0,016	0,017	0,016
Mn	1,08	1,75	1,64	2,18
Co und Ni	0,08	0,06	0,04	0,04
As und Sb	0,08	0,12	0,10	0,12
Al_2O_3	2,61	2,02	0,94	1,81
$CaCO_3$	2,32	1,91	2,21	3,72
$MgCO_3$	0,74	0,56	0,42	0,89
$BaSO_4$	0,63	13,77	6,66	15,97
SiO_2	1,70	1.53	0,87	1,06
	99,040	98,746	99,547	98,866

Ausserdem enthalten die Erze Spuren von Hg, Cd, Tl und Se.

Der S, welcher an Pb gebunden ist, ist für die H_2SO_4-Fabrikation gewöhnlich verloren, da er während der Röstung Bleisulfat bildet, welches erst in Weissglut SO_2 abgiebt. Wenn aber Bleiglanz mit Schwefelkies und Blende gemischt ist, so erhält man noch für den Kammerbetrieb ganz geeignete Gase. In kiesigen Pb-Erzen darf nach Bode der Gehalt an Pb 16 bis 17 % nicht übersteigen [1]).

Das gewöhnliche Cu-Erz am Unterharze besteht im Allgemeinen aus 60 % Schwefelkies, 23 Kupferkies, 6 Zinkblende, 2 Bleiglanz und 9 % Gangart und liefert ein Röstgas mit 5 bis 7 Vol.-% SO_2.

Cu-Rohsteine mit 34 % Cu, 28 % Fe und 28 % S und Pb-Steine geben nach Bode beim Abrösten für den Kammerbetrieb zu verd. Gase (nur 5 bis 5½ Vol.-% SO_2).

Schwefelöfen. Für die Fabrikation von H_2SO_4 ist es vortheilhaft, Gase von möglichst hohem Gehalt an SO_2 in die Bleikammern zu schicken. Deshalb werden sämmtliche Oefen, in denen man S oder S-haltige Rohmaterialien brennt, so eingerichtet, dass sie möglichst hochprozentige Gase liefern. Da die Gase ausserdem die für den ökonomischen Bleikammerbetrieb erforderliche Menge O enthalten müssen, so ergiebt sich für jedes Rohmaterial ein gewisses Maximum des praktisch erreichbaren Gehalts an SO_2 in den Verbrennungs- oder Röstgasen. Da diese Maximalzahlen mit der Natur der verwendeten Rohmaterialien wechseln, so muss der weitere Betrieb denselben angepasst werden.

Noch gegenwärtig wenden einzelne Fabrikanten in besonders für diesen Betrieb eingerichteten Systemen S an, um As- und Fe-freie H_2SO_4 für bestimmte

---

[1]) Fr. Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation, (Berlin 1872), 32, 63. Lunge, Sodaindustrie 1. 103, 225.

Zwecke zu fabriziren. Häufig thut man dies nur zeitweise und kehrt dann gern wieder zum Pyrit zurück. Denn trotzdem S durch seine Verbrennung ein an SO_2 reicheres Gas liefert als Pyrit, und man daher mit demselben Kammerraum eine grössere Menge H_2SO_4 erzeugen kann, so erfordert doch der Betrieb der Schwefelöfen grössere Aufmerksamkeit und verursacht leicht Unregelmässigkeiten, da man zu vorübergehender Benutzung nur die einfachsten Konstruktionen anwendet. Demnach trägt die Fabrikation von H_2SO_4 mittelst S die Merkmale des Kleinbetriebes.

Die Verbrennung des S geschieht in der Regel auf einer gusseisernen Platte mit Rändern in dünner geschmolzener Schicht. Die Platte befindet sich in einem Gehäuse, aus welchem die Gase nach den Bleikammern geleitet werden. Bei grösseren Anlagen macht man das Gehäuse aus Stein und Gusseisen.

Der verbrennende geschmolzene S erh. sich leicht so stark, dass ein Theil desselben unverbrannt verdampft und bei starkem Luftzuge in die Bleikammern gelangt. Man ist deshalb genöthigt, die Verbrennungsplatte durch unter derselben angebrachte Luftzüge zu kühlen.

Versuche, eine derartige Pfanne durch geschmolzenen S kontinuirlich zu speisen, haben sich als unpraktisch herausgestellt, man beschickt dieselbe daher mit einer gemessenen Menge S, lässt dieselbe verbrennen und führt dann eine neue Menge ein. Da man hierzu das Gehäuse öffnen muss, so gelangt während jeder Beschickung ein Ueberschuss an Luft in das Kammersystem, wodurch der Betrieb nachtheilig beeinflusst wird. Um einen möglichst gleichmässigen Strom von SO_2 zu erhalten, pflegt man daher mehrere solcher Oefen anzuwenden, welche abwechselnd beschickt werden.

Nach G. Lunge verbrennt man in England auf einer Platte von 2,4 m Länge und 1,2 m Breite in 24 Stunden 250 kg S, welche in sechs Portionen eingetragen werden. Wenn vier Oefen vereinigt sind, so wird jede Stunde ein neuer beschickt. Auf 1 qm Brennfläche verbrennt man in 24 Stunden also 87 kg S; in Frankreich nach Sorel 70 bis 80 kg und nach F. Fischer (Chem. Technologie 1889) in deutschen Fabriken 60 bis 70 kg S.

Gewöhnlich wird bei diesen Oefen die durch Verbrennung des S erzeugte Wärme benutzt, um gleichzeitig auch die für den Kammerbetrieb erforderliche Menge nitroser Dämpfe durch Zersetzung von Chilisalpeter mittelst H_2SO_4 zu entwickeln. Man thut dies, indem man Dreifusstiegel mit der Mischung in den brennenden S stellt.

Fig. 37, nach Lunge, stellt einen verbesserten Schwefelofen dar, welcher aber die Verdampfung von S nicht völlig ausschliesst. Die Platte *a* ruht auf Leisten, die Kanäle *b* zwischen sich lassen, durch welche Luft zum Kühlen streicht. Die kalte Luft tritt unten bei *c* ein, geht durch einige Züge *d* im Fundament, dann durch die Kanäle *b* und tritt vorn bei *e* heiss aus. Die Verbrennungsgase gehen aus dem Raum über der Pfanne durch die Oeffnung *f* in die Salpeterkammer *g*, von hier durch die Oeffnung *i* in die Kammer *k*, in welcher nun vollständige Verbrennung des etwa verdampften S stattfindet, indem man durch die Oeffnung *h* noch Luft nach Bedarf eintreten lässt, und von hier nach dem je zwei Oefen gemeinsamen Abzugsrohr *m* nach der ersten Bleikammer. In der Salpeterkammer *g* befindet sich ein aus Schienen gebildeter Rost, auf welchen man die Töpfe mit der Mischung aus Natronsalpeter und H_2SO_4 nach Bedarf einsetzt.

In solchen Oefen verbrennt man auf je 1 qm Platte etwa 150 kg S in 24 Stunden, also doppelt so viel als in den früher erwähnten Brennern. Da diese Oefen in Folge dessen sehr heiss gingen und sehr viel S verdampften, so war man genöthigt, die vordere Thür beinahe ganz zu schliessen und die Hauptluft durch *h* eintreten zu lassen.

Ausser diesem Schwefelofen sind noch diejenigen von Kuhlmann, Petrie und von H. Blair zu erwähnen, welche aber keine weite Verbreitung gefunden haben.

Die Schwefelöfen können auch zum Abrösten der Gasreinigungsmasse dienen, nur hat man dabei die Platten öfter zu reinigen. Besondere Muffelöfen für diesen Zweck führt Lunge an (Sodaindustrie 1. 206).

Pyritöfen. Der Olivier-Perret'sche Ofen (S. 127) stellte sich bald als unhandlich heraus. Denn der Betrieb desselben war nur auf ein bestimmtes Verhältniss zwischen Grobkies und Feinkies eingerichtet, und verursachte Schwierigkeiten, sowie das Verhältniss sich änderte. Ver-

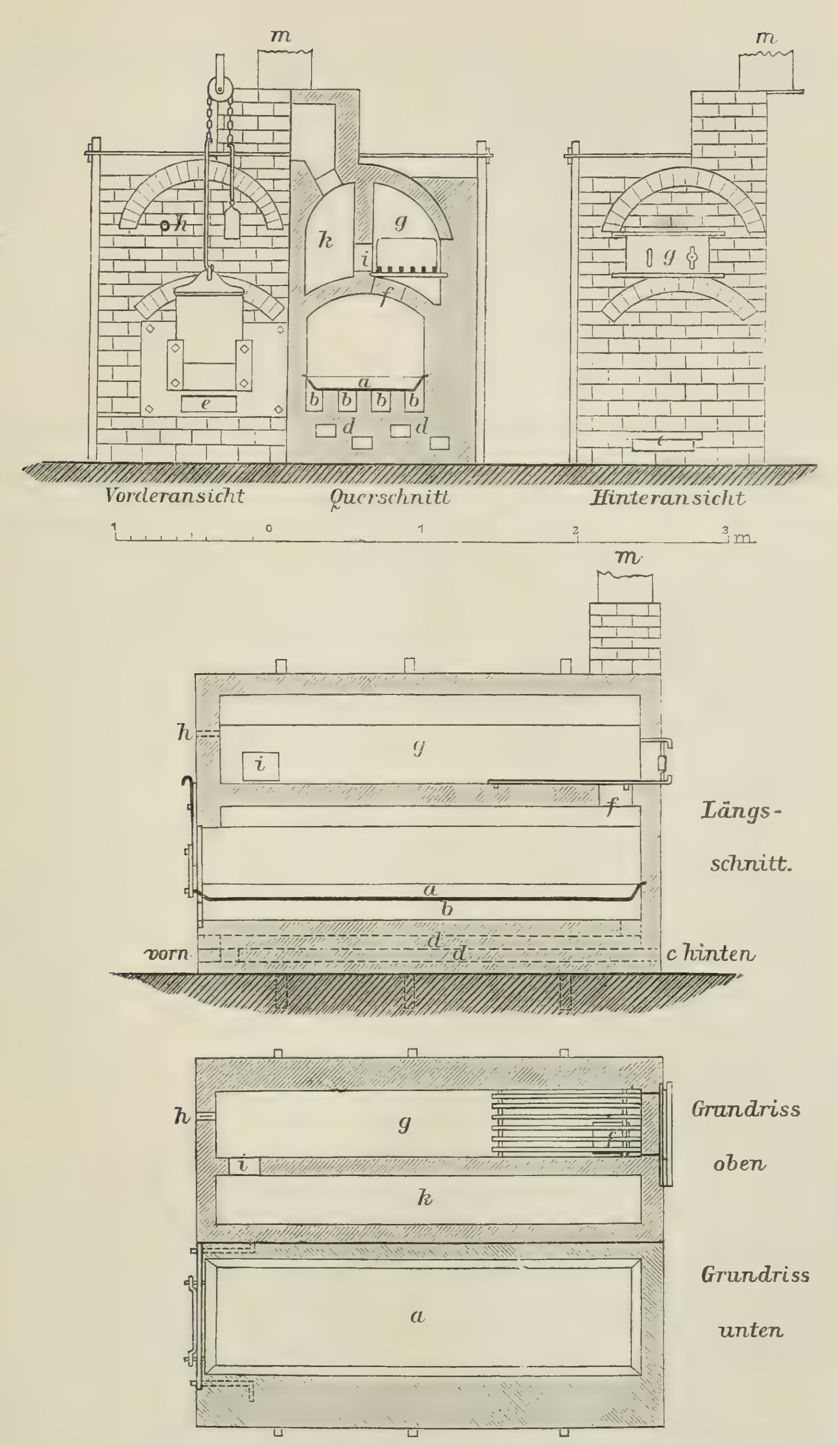


Fig. 37. Schwefelofen. (Nach **Lunge**, Sodaindustrie **1**, p. 122). Maassstab: 1 : 50.

schiedene Sorten Schwefelkies geben aber beim Zerbrechen verschiedene Mengen beider Erzsorten. Man hatte daher bald zu viel Erzklein, bald zu wenig, und musste künstlich mehr davon herstellen. Man nahm daher in den Malétra'schen Fabriken zu Rouen und St. Denis eine Trennung des Ofens vor, indem man für Grobkies besondere Oefen mit Rosten baute und ebenso für Feinkies den oberen Theil des Olivier-Perret'schen zu selbständigen Plattenöfen ausbildete.

Stückkiesöfen müssen so konstruirt sein, dass sie ein möglichst vollständiges Abrösten des Schwefelkieses gestatten. Das richtige Verhältniss zwischen Rostfläche, Höhe der Schicht und der Menge, welche in 24 Stunden in einem Ofen abgeröstet wird, muss für jede Pyritsorte ausprobirt werden, da sich die Pyrite beim Rösten sehr verschieden verhalten.

Bis 1880 wurde Schwefelkies meist in Form von grossen Blöcken an die Fabriken geliefert und durch Handarbeit in Stücke von Kopfgrösse zerschlagen, welche dann durch Steinbrecher weiter zerkleinert wurden.

Am besten hat sich der Blake'sche Steinbrecher bewährt, welcher 40 bis 130 t Pyrit in 10 Stunden zerbricht und von portugiesischem und spanischem Pyrit 86% Grobkies in Stücken von 6 bis 8 cm grössten Dimensionen, und 14% Feinkies in kleineren Bruckstücken bis Pulver liefert.

Für die Stückkiesöfen darf man grössere Pyritstücke nicht anwenden, weil dieselben sich während des Röstens zu stark erhitzen und verschlacken würden. Ausserdem brauchen dieselben zu lange Zeit, um bis in den Kern abzurösten. Sehr viel kleinere Stücke darf man auch nicht anwenden, weil dieselben den Luftzug behindern und dadurch ebenfalls Schlackenbildung veranlassen würden. Deshalb wird der Feinkies von den Stücken getrennt, indem man die aus dem Steinbrecher kommende Bruchmasse durch ein Gitter von 7,5 cm Maschenweite wirft.

Ehe man besondere Oefen für Feinkies benutzte, wurde das Erzklein gewöhnlich in einem Kollergange mit beweglicher Pfanne unter Zusatz von H_2O und etwas Lehm gemahlen, zu etwa faustgrossen Ballen geformt, und nach dem Trocknen im Stückkiesofen abgeröstet.

Lunge (Sodaindustrie) giebt eine sehr ausführliche Darstellung der Oefen für Grobkies, welche im Laufe der Zeit an verschiedenen Orten und für verschiedene Pyrite benutzt worden sind.

Schwer brennbarer Kies, wie z. B. der irische, wird in hoher Schicht gebrannt, will man aber auf demselben Roste leichter brennbaren Kies abrösten, so muss man die Höhe derselben erniedrigen. Wir geben hier nur die Abbildung des besten Brenners für spanische und portugiesische Kiese, welcher sich in der Fabrik von James Muspratt and Sons in Widnes seit 1880 vorzüglich bewährt hat. Fig. 38.

Der Ofen hat einen sehr geräumigen Gaskanal. Die Rostfläche ist 1,321 m breit und 1,524 m tief von vorn bis hinten, und wird durch 15 Roststäbe gebildet, welche nach vorn hervorragen, um sie in ihren Lagern drehen zu können. Die Rostfläche ist also 2,01 qm gross, und man kann auf ihr in 61 cm hoher Schicht 450 kg Pyrit in 24 Stunden auf 2% S-Gehalt abrösten, oder 224 kg auf je 1 qm Brennfläche. Um einen solchen Ofen von den übrigen abzusperren, kann man von der Decke aus die Oeffnung nach dem gemeinsamen Gaskanal verschliessen.

Um einen Pyritofen in Gang zu setzen, kann man ihn mit Stückkies füllen, und denselben durch aufgeschütteten glühenden Koks von oben her anzünden; oder man kann den Ofen zunächst durch ein Koksfeuer heiss machen und dann auf die

glühenden Koksstücke nach und nach Pyrit aufgeben, oder endlich, man kann auf dem Rost eine starke Lage kühler Abbrände ausbreiten, glühende Abbrände aus einem andern Ofen eintragen und dann frischen Pyrit zufügen.

Hat man für ein Kammersystem z. B. 24 Oefen nöthig, so theilt man dieselben in zwei Reihen von je 12 neben einander liegenden Oefen und stellt beide Reihen mit den Rücken gegen einander. Die Beschickung jedes Ofens erfolgt in der Regel nur alle 12 Stunden.

Vor jeder Beschickung eines Ofens entfernt man durch Drehen der Roststäbe,

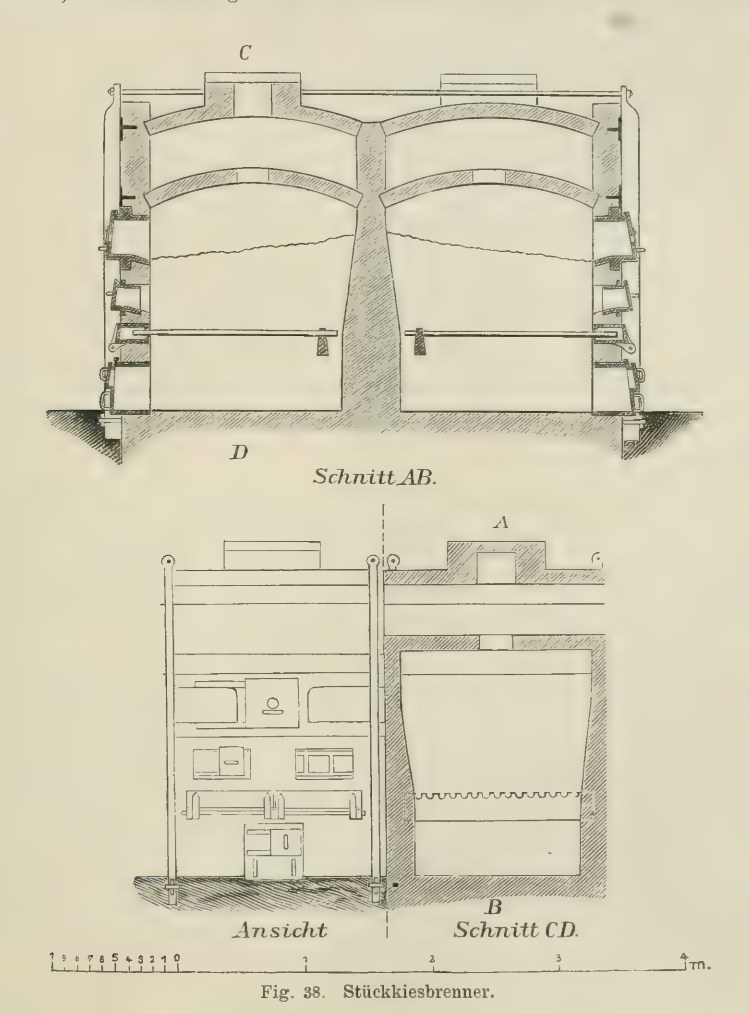


Fig. 38. Stückkiesbrenner.

die gewöhnlich einen Querschnitt von 4,5 × 4,5 bis 5 × 5 cm haben und einen Raum von 3 bis 4 cm zwischen sich lassen, die Abbrände, welche im Aschenfall abkühlen.

Tritt beim Rösten Schlackenbildung ein, so ist dies bei sonst gutartigem Kiese ein Zeichen, dass man dem Ofen zu viel zugemutet hat und dass er in Folge dessen zu heiss geht. Man muss dann weniger Kies in demselben brennen.

Die T. der Röstgase beim Verlassen der Oefen ist gewöhnlich 350 bis 400° und soll 420° nicht übersteigen.

Die Zuführung der Verbrennungsluft erfolgt durch einen 3 bis 4 cm weiten Schlitz in der dafür vorgesehenen verstellbaren Oeffnung in der Thüre des Aschenraumes und durch Regulirung des Schiebers im Fuchse.

Findet die Entwickelung der erforderlichen Menge nitroser Dämpfe durch Zersetzung von Chilisalpeter durch H_2SO_4 statt, so bewirkt man dieselbe in einem besonderen Anbau, dem sogen. Salpeterofen, welcher durch die heissen Gase von drei oder vier Pyritöfen geheizt wird. Zu dem Zwecke trennt man von dem Sammelkanal, der die Gase von allen Oefen abführt, die Gase von etwa vier Oefen durch einen besonderen Kanal ab, der nach dem Salpeterofen geht. In diesem ist ein Trog oder eine Pfanne aus Gusseisen aufgestellt, welche von den heissen Gasen umspült wird. In den Trog werden gewogene Mengen Chilisalpeter eingetragen; die zur Zersetzung erforderliche Menge H_2SO_4 fliesst aus einem Messkasten durch eine geeignete Vorkehrung (gusseiserne Nase) zu, bis sich Natriumbisulfat bilden kann. Die Mischung bleibt im Ofen, bis aller Salpeter zersetzt und sie zu gleichmässiger Flüss. geschmolzen ist. Die flüss. Schmelze wird dann durch einen Ablassstutzen in flache Formen abgezogen, in denen sie erkaltet.

Die Salpetertröge, welche auf Stegen ruhen, so dass die Gase sie von oben und unten erhitzen, sind etwa 1,45 m lang, 0,58 m breit und 0,30 m tief, aus 3 bis 4 cm starkem Gusseisen.

Besser gibt man dem Salpeterofen eine besondere Feuerung und leitet die nitrosen Dämpfe durch Thonröhren direkt in die erste Kammer.

Für je 1000 kg Pyrit verbraucht man 11 bis 22 kg Chilisalpeter.

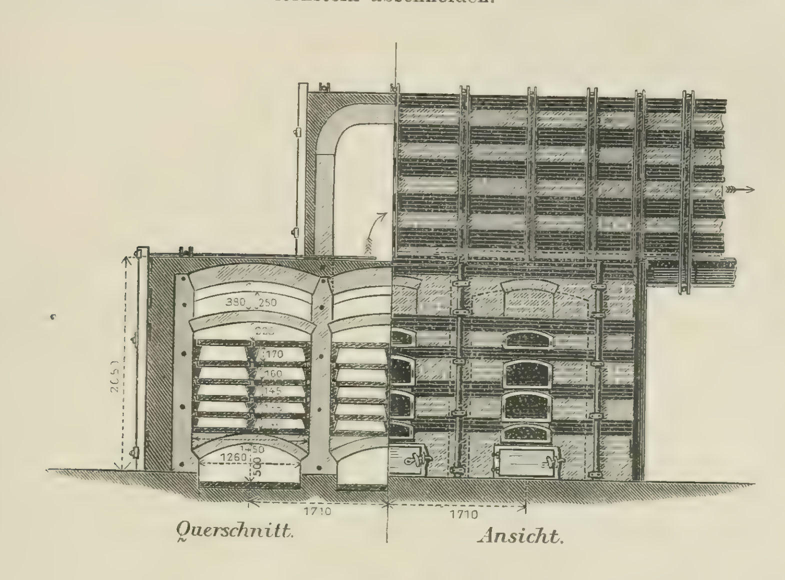
Feinkiesöfen. Die ersten Malétra'schen Feinkiesöfen wurden durch die Weltausstellung zu Wien 1873 allgemein bekannt und 1875 stellte E. K. Muspratt in seiner Fabrik zu Widnes den ersten Malétra-Ofen auf. Diese enthielten gewölbte Thonplatten von 63 bis 65 mm Dicke, 1220 mm Spannweite und 500 mm Breite, aus welchen sechs über einander liegende Brennräume von 1 m Breite und 3 m Länge gebildet wurden. Da aber die gewölbten Platten den Ofen sehr vertheuerten, so machte Schaffner in Aussig die Platten auf der oberen Seite eben und liess ihnen die Wölbung der grösseren Haltbarkeit wegen nur noch auf der unteren Seite.

Die beste Konstruktion des Malétra-Ofens kam zuerst in Frankreich, und seit 1880 auch an anderen Orten rasch in Aufnahme. Der Ofen enthält sechs Fächer, welche durch ebene, in der Mitte unterstützte Platten gebildet werden (Fig. 39). Die Thonplatten sind durchweg 65 mm dick, 72 cm lang (in der Zeichnung nur 66 cm) mit geraden Enden und 65 cm breit mit Dichtungsrippen an den Seiten, so dass sie bis zur erforderlichen Länge des Bettes zusammengefügt werden können. Die gusseisernen Einfassungen der Arbeitsöffnungen erweitern sich trichterartig nach innen, so dass sie in dem von aussen verankerten Mauerwerk fest liegen. Wenn man die Kosten nicht scheut, kann man aber auch eine gusseiserne Frontplatte mit den erforderlichen Arbeitsöffnungen anwenden. Der Ofen zeichnet sich durch sehr weite Gaskanäle aus, welche zugleich als Flugstaubkammern dienen, so dass nahezu staubfreie Gase in den Glover gelangen. Jede Platte hat eine durchschnittliche Brennfläche von 3,25 qm, jeder Ofen also im Ganzen 19,5 qm Brennfläche. Man brennt in 24 Stunden 30 kg Pyrit auf je 1 qm Brennfläche.

Um einen Malétra-Ofen in Gang zu setzen, muss man ihn sehr vorsichtig austrocknen und alle Platten bis zum dunklen Glühen erhitzen. Die Verbrennungsgase gehen während des Anheizens durch eine zeitweilig hergestellte Leitung in den Schornstein. Manche Oefen sind auch mit einem besonderen kleinen Herd zum Anheizen versehen, der später nicht mehr benutzt wird, denn auch der verbrennende Feinkies liefert genug Wärme, um den Röstprozess zu unterhalten.

Sobald die Platten glühend geworden sind, beschickt man die oberste mit einer ganz dünnen Lage Kies, welcher sogleich zu brennen beginnt. Nach 2 bis 3 Stunden schiebt man den brennenden Kies auf die zweite Platte, breitet ihn dort aus, und beschickt die oberste Platte mit einer etwas stärkeren Post. Man kann auch, um das Verfahren etwas abzukürzen, das erste, dritte und selbst das fünfte Fach mit etwas Pyrit beschicken, wobei man die Menge so klein wählt, dass

mehrere solcher Posten sich auf den Platten ansammeln können, ehe man genöthigt ist, sie auf die unterste Platte oder in den Raum für Abbrände zu ziehen. In diesem Falle kann man die Verbindung mit dem Glover-Thurm sogleich herstellen, und den Kanal nach dem Schornstein abschneiden.



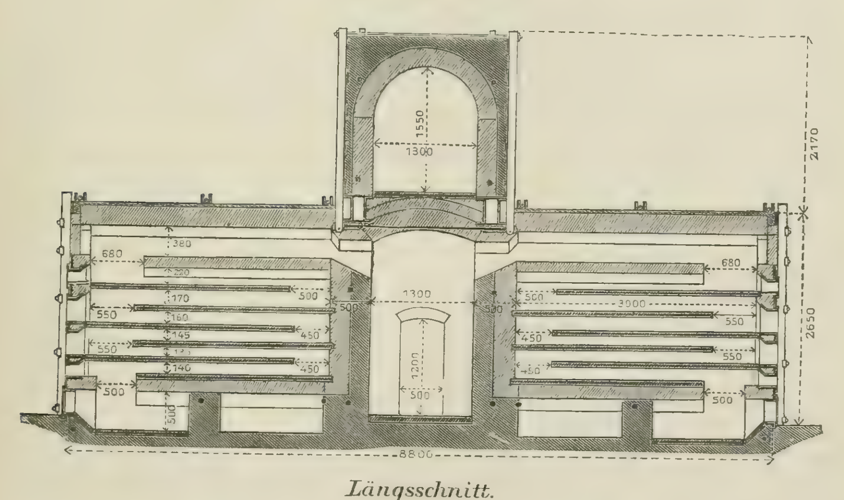


Fig. 39. Feinkiesofen.

Sowie der regelmässige Betrieb hergestellt ist, brennt man durchschnittlich in jedem Ofen 600 kg Pyrit in 24 Stunden, indem man das oberste Fach alle 6 Stunden mit je 150 kg Pyrit beschickt. Diese Post wird der Reihe nach auf die unteren Fächer geschoben und gezogen, bis sie schliesslich in abgeröstetem Zustande in den Kühlraum für die Abbrände gelangt.

Die Hauptarbeit der Röstung findet auf der zweiten und dritten Platte von oben statt. Die Abröstung gelingt bis auf 3 bis 1,5 % S in den Abbränden.

Die Plattenöfen bieten den Vortheil, dass man in ihnen keine Schlackenbildung zu befürchten hat.

Die Röstgase verlassen einen Feinkiesofen mit einer T. von 300 bis 400°, im Durchschnitt mit 330°.

Die Zuführung der nitrosen Dämpfe erfolgt gewöhnlich durch HNO_3 in der ersten Kammer oder durch einen besonderen Salpeterofen.

Oefen für Zinkblende. Da Zinkblende zu völliger Abröstung noch äusserer Wärmezufuhr bedarf, so müssen die Blenderöstöfen besondere Feuerungen haben, um eine hohe T. aufrecht zu erhalten. Man wendet die Zinkblende stets als Pulver an, und röstet sie in Schüttöfen oder in Muffelöfen.

Von älteren Oefen sind zu erwähnen: der Muffelofen von Spence seit 1861, ähnlich den schon 20 Jahre früher in Stolberg benutzten Oefen; — der ursprünglich für Schwefelkies bestimmte Schüttofen von Gerstenhöfer seit 1862, welchen Hasenclever mit bleibender seitlicher Feuerung versah; — der Godin'sche Plattenofen von 1865; — der Schüttofen von Hasenclever und Helbig seit 1870, welcher ebenfalls für Schwefelkies (Grob- und Feinkies) benutzt wurde; — und der Hasenclever'sche Blendröstofen von 1873 mit 8 m langer, unter einem Winkel von 43° geneigter Ebene.

Diese Oefen finden sich ausführlich beschrieben in: Schwarzenberg, Bolleys Technologie 2. 415; Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis der H_2SO_4-Fabrikation; R. Hasenclever, Hofmanns Bericht 1875. 159, 167; Lunge, Sodaindustrie 1. 166 bis 192; Sorel, Frémy's Encycl. 5. 116, 127 etc.

Alle diese Oefen zeigten mancherlei Unvollkommenheiten. Der Gerstenhöfer'sche Ofen, welcher 1866 bis 1870 in Stolberg zur Blendröstung benutzt wurde, gestattete nur die Hälfte des S-Gehalts der Zinkblende nutzbar zu machen. Bei dem letztgenannten Hasenclever'schen Ofen hatte die Röstblende, wenn sie am Fuss der geneigten Ebene ankam, noch 10 %, am Ende der unteren horizontalen Muffel noch 6,4 % S-Gehalt, und wurde dann, indem man die SO_2 verloren gab, auf dem darunter befindlichen Herde in freiem Feuer bis auf 1,2 % S-Gehalt fertig geröstet. Nach R. Hasenclever (Ch. J. **1884**. 81) war die Röstung aber häufig unvollkommener, so dass nur etwa zwei Drittel des vorhandenen S nutzbar gemacht wurden. Der Kohlenaufwand betrug dabei für 100 t Zinkblende 28 bis 60 t je nach den örtlichen Betriebsbedingungen in Stolberg und Oberschlesien.

Die neueren Oefen haben sich daher rasch Eingang verschafft. Der Ofen von K. Eichhorn u. M. Liebig (D.R.P. Nr. 21032 v. 2. Mai 1882; Ch. I. **1883**. 136; **1884**. 80; F. Fischer, Chem. Technologie **1889**. 338) hat sich in Lethmathe in Westfalen, in Stolberg bei Aachen, in Oker und in Oberschlesien gut bewährt. Die folgende Abbildung zeigt die nach R. Hasenclever etwas abgeänderte Form, wobei Verfasser jedoch die frühere Anordnung der Arbeitsöffnung auf einer Seite beibehalten hat. Fig. 40.

Der Ofen enthält acht horizontale Brennplatten I bis VIII, welche die zu röstende Zinkblende der Reihe nach von oben bis unten passirt, indem sie durch die abwechselnd hinten und vorn befindlichen Fallöffnungen auf die nächst niedere Platte gestossen oder gezogen wird. Durch die acht Thonplatten von durchweg 10 cm Dicke werden acht Brennräume geschaffen, welche in Gruppen von je zweien so angeordnet sind, dass sie nur die Thonplatte zwischen sich haben. Immer der obere Brennraum, in welchen der Arbeiter die Röstpost von sich nach hinten zu schieben hat, ist 140 mm hoch und 800 mm breit; der unmittelbar darunter befindliche Brennraum ist nur 130 mm hoch und 700 mm breit. Die Länge des Brennraumes von vorn nach hinten ist 2,10 m, die Länge der Brennplatte 1,85 m, so dass eine Ofenabtheilung, bestehend aus acht über einander liegenden Brennräumen, 11,1 qm Brennfläche besitzt.

Jede Gruppe von je zwei Brennräumen wird von Feuergasen umspült, welche von dem Gaserzeuger *G* herkommen. Derselbe soll zum Heizen von etwa zehn Ofenabtheilungen dienen. Die Verbrennungsluft tritt bei *l* ein und mischt sich bei *m*

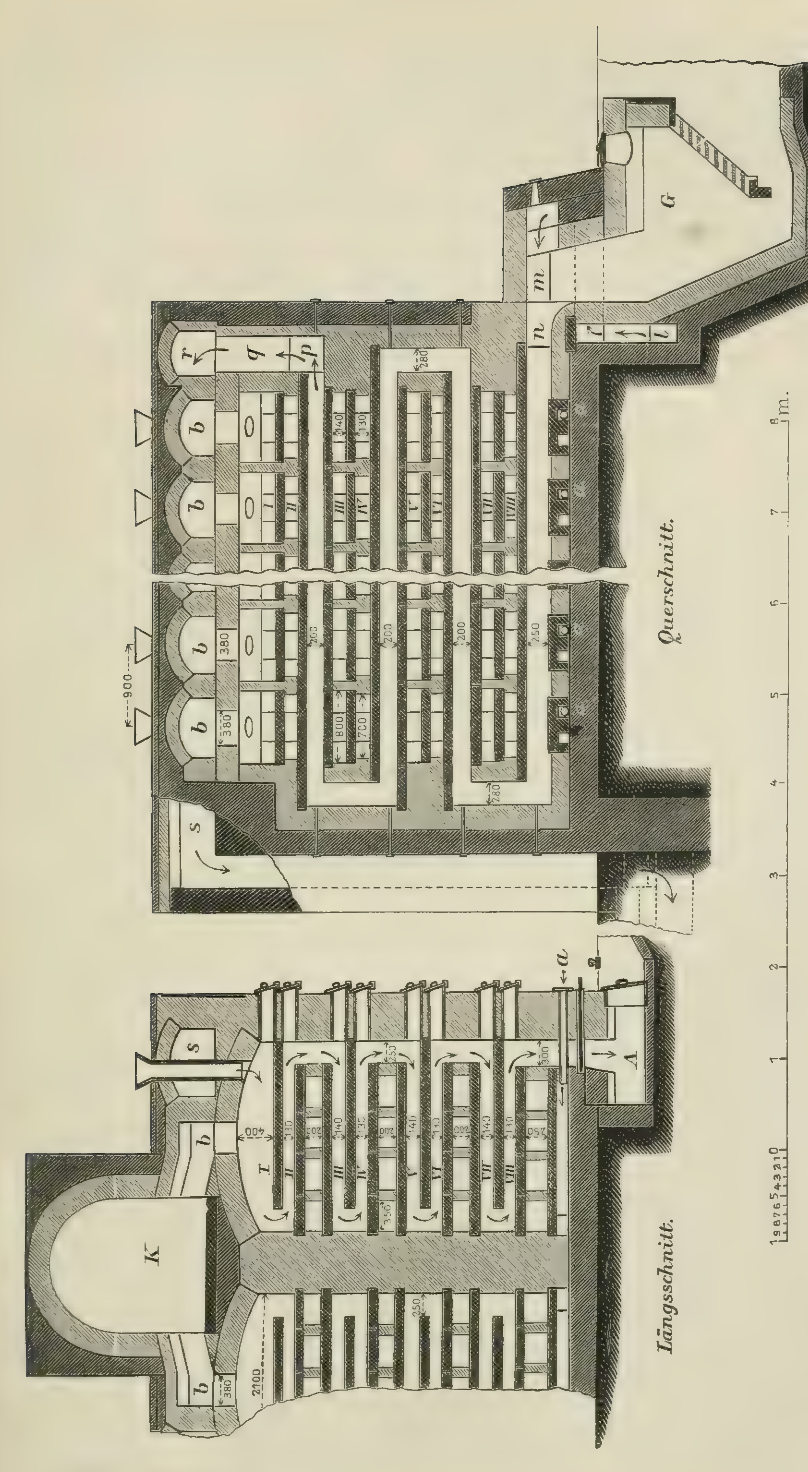


Fig. 40. Blenderöstofen nach Eichhorn und Liebig.

mit den Generatorgasen. Bei *n* theilt sich die Flamme in die vier Kanäle, welche die Hauptrichtung der Röstmuffeln unter einem rechten Winkel kreuzen. Bei *p* vereinigen sich die vier Feuerzüge, gehen durch *q* aufwärts in den kurzen Kanal *r*, der sogleich in den Kanal *s* einbiegt, und über dem vorderen Theil des Ofens entlang und dann nach dem Schornstein führt.

Der Ofen ist oben eingeebnet und mit einer Einfassung versehen, um die gemahlene Zinkblende darauf vorzutrocknen. Dieselbe wird durch den sonst verschlossen gehaltenen Trichter von der heissesten Stelle aus in den Ofen gebracht. Da ein völliges Abrösten der Zinkblende nur gelingt, wenn die Röstluft heiss ist, so tritt dieselbe durch das Rohr *a* ein, welches in einen kleinen Luftkanal eingepasst ist. In diesem Kanal geht die Luft bis nach hinten, kehrt dort um, und mündet in geschützter Weise in die Fallöffnung für die Abbrände. Von hier steigt sie auf und streicht der Reihe nach durch alle Röstmuffeln, indem sie sich mit SO_2 anreichert. Die Röstgase treten bei *b* aus und vereinigen sich von allen Abtheilungen in dem grossen Kanal *K*, der zugleich als Staubkammer dient, und welcher zum Glover-Thurm führt.

Ein solcher Ofen mit nur sechs Brennplatten von je 6,75 qm Oberfläche, welcher aus neun Abtheilungen bestand, und der durch drei Arbeiter bedient wurde, lieferte in 24 Stunden 3000 kg abgeröstete Blende, oder aus jeder Abtheilung 333 kg. 1 qm Röstfläche lieferte also nahezu 50 kg abgeröstete Blende (R. Hasenclever, Ch. Ind. **1884**. 80).

Die Hauptarbeit geschah auch hier auf der dritten Platte von oben.

Die Röstblende enthielt, nachdem sie die unterste Platte verlassen hatte, nur noch etwa 1% S.

Die Röstung war aber nicht immer so vollständig, und es machte sich die Vermehrung der Röstplatten von sechs auf acht nothwendig, damit die Zinkblende 48 Stunden im Ofen bleiben könnte.

Die T. im Ofen betrug in den einzelnen Abtheilungen auf der untersten (VI.) Platte in der Mitte des Ofens 700 bis 750°, in den Endabtheilungen etwa 600°. Am heissesten, etwa 750 bis 900°, ist der Ofen auf der Platte IV. Sinkt die T. der Röstpost aus irgend einer Veranlassung, so bildet sich Zinksulfat, welches durch indirekte Hitze nicht zersetzt wird (R. Hasenclever, Ch. Ind. **1891**. 190). R. Hasenclever erzeugte in einem ganz ähnlichen Ofen 100 t Röstblende mit einem Aufwande von ungefähr 32 t Kohlen.

Der Vorzug des Eichhorn und Liebig'schen Ofens besteht darin, dass man den ganzen nutzbaren S-Gehalt der Zinkblende in Form eines reichen SO_2-Gases erhält, welches sofort zur Fabrikation der H_2SO_4 dienen kann. In den Feuerzügen ist ein etwas stärkerer Druck vorhanden, als in den Röstmuffeln, so dass bei etwaiger Undichtigkeit der Platten die Feuergase doch stets frei von SO_2 bleiben.

Von anderen Röstöfen für Zinkblende sind noch folgende zu erwähnen: der mechanische Ofen der Gesellschaft Vieille Montagne, D.R.P. Nr. 24155, 1883, auch in F. Fischers chem. Techn. 339 abgebildet, lässt die SO_2 mit den Feuergasen gemischt entweichen. Derselbe ist bereits durch das D.R.P. Nr. 36609, 1885 abgeändert worden (Ch. Ind. **1886**. 349). Ferner der Plattenofen von Julius Grillo, D.R.P. Nr. 28458, 1884 (Ch. Ind. **1884**. 393), welcher aber auch ein Fertigrösten mit freiem Feuer erfordert. Endlich der von R. Hasenclever abgeänderte Ofen von Eichhorn und Liebig, in welchem die wenig haltbaren Platten durch flache Gewölbe ersetzt sind. Diese Rhenaniaröstöfen, Fig. 41 und 42, werden jetzt in Schlesien, Dortmund, Bensberg, Oberhausen und Belgien von den Zinkhütten allgemein angewendet (R. Hasenclever, briefl. Mitth. 1892 und 1894).

In der Abbildung, welche R. Hasenclever (Ch. Ind. **1884**. 81) von einem abgeänderten Eichhorn- und Liebig'schen Ofen gibt, ist der Uebergang zum heutigen „Rhenaniaofen" bereits angedeutet, indem an jedem Muffelpaar der oberen Muffel eine gewölbte Decke gegeben ist. Diese Decke bildet den Boden der Feuerkanäle. Dieser Theil des Ofen hielt am wenigsten Stand, weil hier die grösste Breite, 800 mm, zu überdecken war. Wenn man aber die Platten durch Gewölbe ersetzt, so hindert nichts, die einzelnen Ofenabtheilungen auch breiter, z. B. 1 m breit, zu konstruiren.

In einem Rhenaniaofen schreitet der Röstprozess ebenfalls in der Weise fort, dass die Hauptarbeit in der dritten Muffel von oben erfolgt.

Bei reichen Erzen ist die mittlere Muffel am heissesten, bei armen herrscht die höchste T. unten. Dieselbe betrug in der ersten Muffel 580 bis 690°, in der

zweiten und dritten 750 bis 900°. Man erzeugte die 100 kg Röstblende mit 19,6 bis 32,7 kg Förderkohlen.

Die chemische Fabrik Rhenania hat seitdem noch einen anderen Ofen zum Trocknen und Rösten von Erzklein konstruirt (D.R P. Nr. 61043 1891, 40), in welchem das Erz auf einem beweglichen Roste in Form eines Bandes ohne Ende durch den Ofen geführt wird.

Abbrände. A. Von Rohschwefel. Der Rückstand vom verbrannten Rohschwefel enthält die erdigen Verunreinigungen desselben, und ausserdem gewöhnlich Sulfate, die vom Ueberschäumen der Salpetertöpfe herrühren. Richardson giebt eine Analyse desselben:

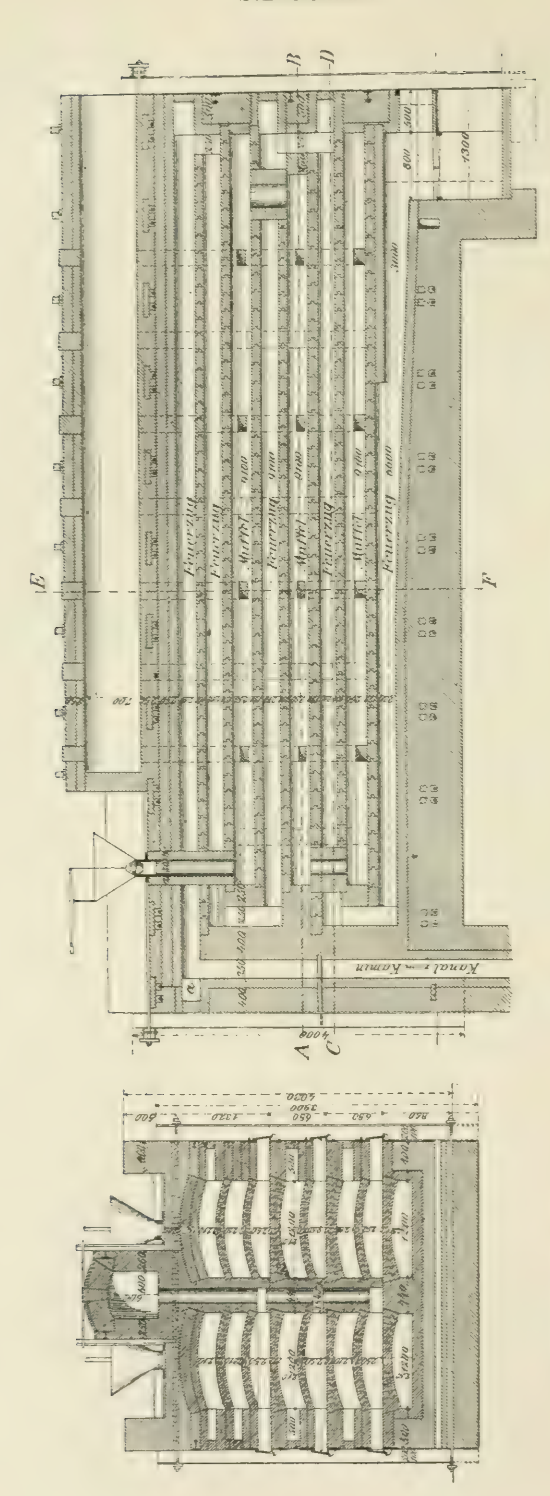
Natriumsulfat	13,77 %
Calciumsulfat	28,49 „
Calciumsilikat	15,91 „
Natriumsilikat	1,10 „
Eisenoxyd und Thonerde .	2,80 „
Wasser und Schwefelsäure	13,05 „
Unlöslich	24,29 „
	90,41 %

B. Von Schwefelkies. Früher begnügte man sich, den Schwefelkies nur auf 3 bis 4 % S in den Abbränden abzurösten. Als man den Feinkies noch mit Lehm zu Stücken formte, um dieselben in Grobkiesöfen zu brennen, enthielten die Abbrände derselben 4 bis 5 % S. Die verbesserten Stückkiesöfen gestatteten, iberische Kiese auf 2,5 bis höchstens 3 % S abzurösten; und die jetzt benutzten Malétra-Oefen, bei denen man weder mit Kernröstung noch mit Schlackenbildung zu kämpfen hat, liefern gleichmässige Abbrände mit nur 1,5 bis 2,5 % S.

100 kg Pyrit liefern je nach ihrer Natur und der Abröstung 68,5 bis 73 kg Abbrände. Gewöhnlich rechnet man auf 71 bis 72 % Abbrände.

Zusammensetzung der Abbrände von Schwefelkies.

Abbrände	nach Fanger	nach Gibb		
Bestandtheile	Von Meggener Kies 1892	Von Portugiesischem Kies	Von Tharsis	Von Rio Tinto
Eisenoxyd	61,00	78,15	77,00	77,40
Eisen	—	3,76	3,23	3,64
Manganoxydoxydul . . .	1,20	—	—	—
Kupferoxyd	Null	2,70	2,56	2,75
Kupfer	—	1,55	1,50	1,65
Zinkoxyd	9,70	0,47	0,55	2,02
Bleioxyd	0,48	0,84	0,70	0,47
Wismuthoxyd	—	0,013	0,01	0,013
Silber	—	0,0023	0,0023	0,0037
Kobaltoxyd	—	0,033	0,032	0,007
Schwefel	3,63	3,62	3,15	3,53
Schwefelsäure (SO_3) . . .	—	5,80	5,25	6,10
Arsensäure (As_2O_5) . . .	—	0,25	0,17	0,24
Kalk	5,10	0,28	0,25	0,20
Unlösliches	16,25	1,85	5,85	1,45
Wasser	1,00	—	—	—
	98,36	99,32	100,25	99,47



Längsschnitt.

Querschnitt nach EF.

Fig. 41. Blenderöstofen der Rhenania.

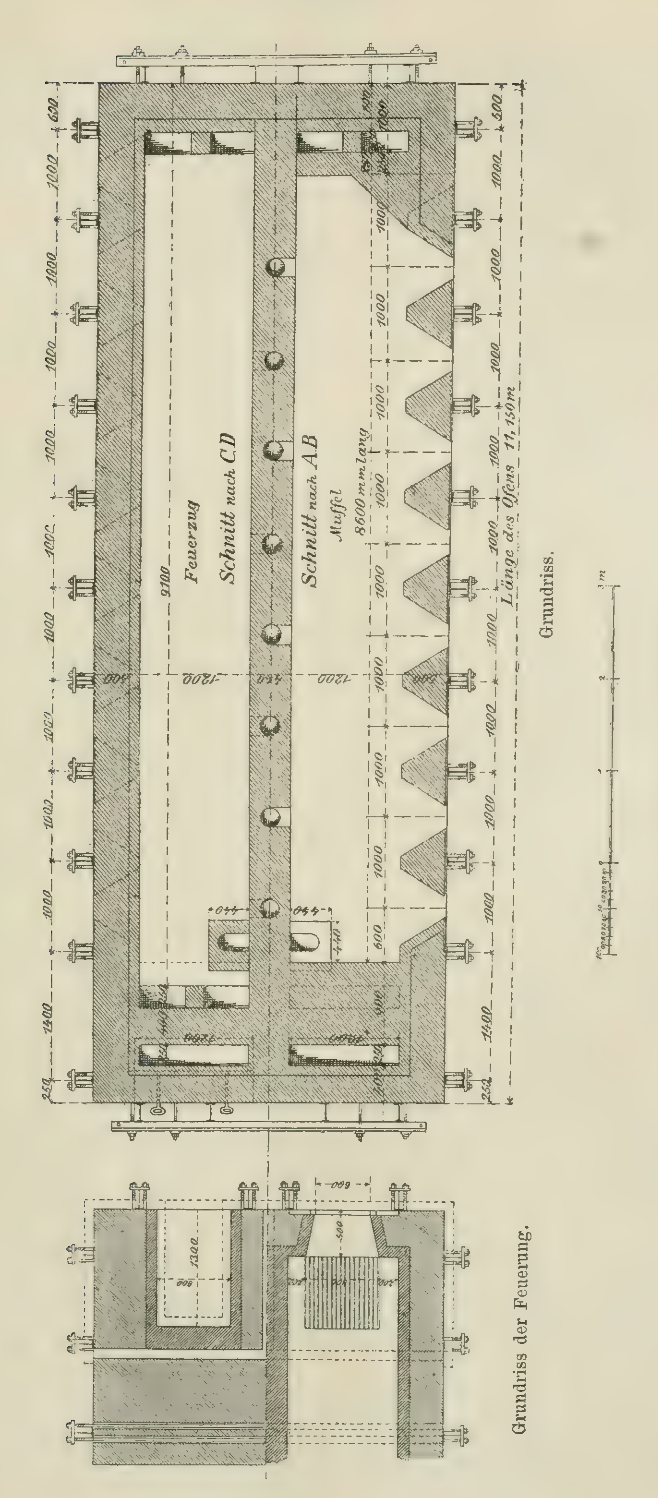


Fig. 42. Blenderöstofen der Rhenania.

Während des Röstprozesses gebildete Schlacken bestehen hauptsächlich aus leichtschmelzbarem Schwefeleisen FeS, und enthalten 10 und mehr Proz. S, welcher durch fortgesetzte Röstung nicht entfernt werden kann. Lässt man ein solches Schlackenstück im Ofen, so vergrössert es sich, indem es die benachbarten Kiesstücke in die Schmelze hineinzieht und den Luftzutritt zu den darüber liegenden Pyritstücken hindert. Schlacken sind daher rechtzeitig aus dem Ofen zu entfernen.

C. Von Zinkblende. Oberschlesische Röstblende enthielt:

Zinkoxyd	49,790	48,830
Schwefelzink	0,724	0,770
Eisenoxyd	16,140	15,740
Bleioxyd	1,800	nicht best.
Kohle	—	0,560
Calciumkarbonat	2,018	2,968
Calciumsulfat	16,893	15,846
Magnesiumsulfat	1,316	2,731
Magnesia	4,707	3,212
Kieselsäure und Thon	3,540	4,580
Wasser	1,913	2,084
	98,841	97,321

As und Cd sind nicht bestimmt worden.

Ueber Röstblende ist keine Statistik vorhanden, aber die grosse Firma Henry R. Merton and Co. in London führt eine Statistik des Rohzinks (Spelter, Spiauter). Das Rohzink wird allerdings zum Theil auch aus Galmei gewonnen, aber der Antheil, den die Zinkblende an dieser Produktion nimmt, wächst so rasch, dass die Statistik des Rohzinks eine annähernd richtige Vorstellung der zur Verarbeitung gelangten Mengen Röstblende vermittelt.

100 t Zinkblende liefern etwa 80 t Röstblende, aus welcher man 26 bis 28 % Rohzink ausbringt. In runden Zahlen entspricht also 1 t Rohzink 4 t Röstblende oder 5 t Zinkblende.

Die oben angeführte Statistik ist aus R. Rothwell, The Mineral Industry, New-York **1893**. 465, 469 entnommen, und giebt die Mengen Rohzink (Spelter) in Tonnen zu 1016 kg:

Land	1885	1890	1891	1892
Rheindistrikt und Belgien	129 754	137 630	139 695	143 505
Schlesien	79 623	87 475	87 080	87 760
Oesterreich	5 610	7 135	6 440	5 020
Polen	5 019	3 620	3 760	4 270
Spanien und Frankreich	14 847	18 240	18 360	18 462
Grossbritannien	24 299	29 145	29 410	28 590
Vereinigte Staaten Amerikas	36 328	60 126	71 662	74 375
Die Erde . . . t	295 480	343 371	356 407	361 982
Preis für 1 t . . . Mk.	401,56	465	464.50	416.50
England importirte . . . t	60 229	56 205	58 483	52 793

Da 5 t Zinkblende etwa 250 Mark kosten, die daraus erhaltene 1 t Rohzink aber etwa 450 Mark einbringt, so hat offenbar die Verwendung der Zinkblende zur Fabrikation der H_2SO_4 noch eine grosse Zukunft.

Röstgase. Die Luft, welche in die Röstöfen eintritt, um S zu verbrennen und in Form von SO_2 in die Bleikammer zu führen, erleidet, indem sie in Röstgas übergeht, eine Veränderung ihrer Zusammensetzung

und ihrer T. Durch die Erhitzung wird sie leichter als ein gleiches Volumen Luft, und bewirkt dadurch den Zug in den Röstöfen, welcher ausserdem durch die in den Bleikammern stattfindende Kondensation verstärkt wird. Der Auftrieb der heissen Röstgase verursacht in der Regel innerhalb der Bleikammern einen Druck, der um eine Kleinigkeit grösser ist, als der äussere Atmosphärendruck, und der durch das Einströmen von Wasserdampf noch erhöht wird, so dass die Kammergase, trotz der Kondensation, aus Undichtigkeiten austreten. Die ältesten Fabriken konnten daher die Endgase aus der letzten Kammer ohne weiteren Aufsatz ins Freie ausströmen lassen. Neuere Fabriken lassen in Deutschland und Frankreich die Endgase meistens oben aus dem Gay-Lussac entweichen. In England zieht man es vor, die Endgase in einen Schornstein zu leiten, um das ganze System unter kräftigem Zuge zu haben.

Die atmosphärische Luft besteht aus 21 Vol.-% O und 79 Vol.-% N, und S verbrennt zu SO_2, ohne das Volumen des dazu verbrauchten O zu ändern. 1 Vol. S-Gas und 2 Vol. O geben 2 Vol. SO_2.

Die hier in Betracht kommenden Gase haben bei 0° und 760 mm Barometerstand folgende Gewichte:

1	l trockene atmosphärische Luft	1,2937	g
1	„ Sauerstoff	1,4300	„
1	„ Stickstoff	1,2552	„
1	„ schweflige Säure	2,8734	„ [1])
(1	„ Salpetersäuredampf HNO_3 . .	2,8224	„)
1	„ Untersalpetersäure NO_2 . .	2,0577	„ [2])
1	„ Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 .	3,4003	„ [3])
1	„ Stickstoffoxyd NO	1,3426	„
1	„ Stickstoffoxydul N_2O . . .	1,9702	„
1	„ Wasserdampf	0,8046	„

Die Vol. dieser Gewichtsmengen Gase nehmen proportional den von — 273° als Nullpunkt gezählten Graden zu.

Die höheren Oxydationsstufen des N dissociiren sich aber bei zunehmender T. und nehmen dadurch eine geringere Dichte an. Ausführlicheres darüber in Watt's Dict. II u. III Supplement.

Zur Berechnung der Zusammensetzung der Röstgase hat Verfasser (Ch. Ind. **1893**. 211) statt der älteren, staffelförmigen Berechnungsweise, welche durch Ph. Schwarzenberg in die Literatur eingeführt wurde, eine kürzere Methode angegeben, welche mit einem Schlage über die Volumenverhältnisse der Gase im ganzen Systeme und ihre Zusammensetzung Aufschluss giebt.

Diese Methode beruht auf folgender Erwägung: Wenn in irgend einem pneumatischen Prozesse 100 l eintretende atm. Luft auf einen Gasrest von R l reduzirt werden, welcher die 79 l eingetretenen inerten N unverändert, dagegen nur noch x l O enthält, während $(21 - x)$ l O

---

[1]) Nach Landolt und Börnstein nur 2,8634.

[2]) Untersalpetersäure bildet stets ein Gemenge von NO_2 und N_2O_4, dessen Dichte, auf Luft = 1 bezogen, bei steigender T. zwischen 2,6 und 1,4 schwankt.

[3]) Lunge, Taschenb. **1892**. 27. Früher halb so gross angenommen: 1,702.

aus dem Gase verschwunden sind, derart, dass $R = 79 + x$ ist, und dass in diesem Gasreste x l O v Vol.-% desselben ausmachen, so hat man stets die Proportion:

$$(79 + x) : x = 100 : v$$

$$x = \frac{79\,v}{100 - v}$$

Hierin wird v durch Untersuchung der Endgase auf ihren O-Gehalt direkt beobachtet. Für die Werthe von $v = 0$ bis $v = 21$ findet man für x folgende Werthe:

v	x	v	x
0	0	7	5,9462
1	0,7980	8	6,8696
2	1,6122	9	7,8132
3	2,4433	10	8,7778
4	3,2917	11	9,7640
5	4,1579	12	10,7727
6	5,0425	:	:
6.4	5,4017	21	21

Hiernach gestaltet sich die Berechnung im Einzelnen wie folgt:

Beim Verbrennen von Rohschwefel ist aus den Formeln $S + O_2 = SO_2$; $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$ ersichtlich, dass ein Verbrennungsgas entsteht, in welchem zwei Drittel des in Reaktion getretenen O in Form von SO_2 und ein Drittel noch als freier O enthalten ist. Der letztere Antheil O wird durch die Kondensation der H_2SO_4 ebenfalls aus den Gasen entfernt. Sollen die Endgase noch v Vol.-% freien O enthalten, so hat man die Vertheilung mit dem Rest $(21 - x)$ Vol.-% O vorzunehmen. Die 79 Vol.-% N der Luft bleiben unverändert.

Beim Abrösten von Schwefelkies kann man der Berechnung folgende Formeln zu Grunde legen: $2FeS_2 + 11O = Fe_2O_3 + 4SO_2$; $4SO_2 + 4O = 4SO_3$. Von je 15 in Reaktion getretenen At. O werden 8 At. zur Bildung von SO_2, 3 zur Bildung von Fe_2O_3 und 4 zur Bildung von SO_3 verbraucht. Sollen die Endgase noch v Vol.-% freien O enthalten, so hat man diese Vertheilung mit dem entsprechenden Reste $(21 - x)$ Vol.-% O vorzunehmen.

Beim Abrösten von Zinkblende hat man die Formeln: $ZnS + 3O = ZnO + SO_2$; $SO_2 + O = SO_3$. Von je 4 in Reaktion getretenen Theilen O werden 2 zur Bildung von SO_2, 1 zur Bildung von ZnO und 1 zur Bildung von SO_3 verbraucht. Sollen die Endgase noch v Vol.-% freien O enthalten, so hat man mit dem entsprechenden Reste $(21 - x)$ Vol.-% O diese Vertheilung vorzunehmen.

Auf diese Weise ergeben sich folgende Uebersichtstafeln für 6 und für 8 Vol.-% freien O in den Endgasen:

1 Kilogramm Schwefel (bei 6 Vol.-% O)

wenn in Form von	Rohschwefel		Schwefelkies		Zinkblende	
verbraucht atm. Luft von 0° und 760 mm Bar. Liter	6543	Verhältniss 100	8179	Verhältniss 100	8725	Verhältniss 100
liefert Röstgase . . . Liter	6543	100	7918	96.81	8377	96,01
von folgender Zusammensetzung: Vol.-% SO_2	10,6383		8,7912		8,3102	
„ O um SO_3 z. bild.	5,3191		4,3956		4,1551	
„ O i. Ueberschuss	5,0426		5,2088		5,2521	
„ N	79,0000		81,6044		82,2826	
Röstgas	100,0000		100,0000		100,0000	
und hinterlässt Endgase Liter	5499	84,04	6874	84,04	7333	84,04

Die Endgase haben natürlich durchweg die Zusammensetzung 6 Vol.-% O und 94 Vol.-% N.

1 Kilogramm Schwefel (bei 8 Vol.-% O)

wenn in Form von	Rohschwefel		Schwefelkies		Zinkblende	
verbraucht atm. Luft von 0° und 760 mm Bar. Liter	7918	Verhältniss 100	9237	Verhältniss 100	9853	Verhältniss 100
liefert Röstgase . . . Liter	7918	100	8976	97,2	9505	96,5
von folgender Zusammensetzung: Vol.-% SO_2	9,42		7,7552		7,3237	
„ O um SO_3 z. bild.	4,71		3,8776		3,6618	
„ O i. Ueberschuss	6,87		7,0698		7,1216	
„ N	79,00		81,2974		81,8929	
Röstgase	100,00		100.0000		100,0000	
und hinterlässt Endgase Liter	6799	85,87	7932	85,87	8461	85,87

von folgender Zusammensetzung in allen drei Fällen: 8 Vol.-% O und 92 Vol.-% N.

In der Praxis enthalten die Röstgase aber stets etwas weniger SO_2. Denn bei diesen Berechnungen sind die reinen Mineralien zu Grunde gelegt, und ist der Wasserdampf der Luft vernachlässigt worden. Ausserdem geht ein Theil der SO_2 sofort in SO_3 oder H_2SO_4-Dampf über. Man vergl. die zahlreichen Angaben von A. Schertel (Z. ang. Ch. **1890**. 129; Ch. Ind. **1891**. 249) und von W. Crowder (Soc. Ch. Ind. **1891**. 295; Ch. Ind. **1891**. 365). Verf. fand in den Röstgasen gewöhnlich 6 bis 15% des Gesammt-S in Form von SO_3.

Die Untersuchung der Röstgase erfolgt nach der Reich'schen Methode, indem man ein gemessenes Gasvol. durch eine gemessene Menge Normal-Jodlsg. zieht. Dieselbe ist von Lunge ausführlich beschrieben worden (Sodaindustrie **1**. 225).

Die Bleikammern. Die Röstgase dürfen nur mit einer T., welche zwischen 60 und 90° liegt, in die erste Bleikammer eintreten. Die Verbrennungsgase des S entweichen aus einem Schwefelofen mit etwa 100 bis 130°, und können daher, wenn man sie durch ein freiliegendes Bleirohr bis zur Höhe der ersten Kammer emporführt, leicht

bis unter 90° abgekühlt werden. Schwefelkies aber röstet in Rothglut, und die Röstgase verlassen einen Feinkiesofen mit etwa 300°, einen Stückkiesofen mit 300 bis 360°, so dass eine besondere Abkühlung nöthig wird. Zinkblende endlich röstet erst bei heller Rothglut, so dass man die T. der Röstgase trotz des längeren Weges, den sie zurücklegen, beim Verlassen des Ofens auf 350 bis 400° schätzen darf.

Die Abkühlung der Röstgase geschah früher dadurch, dass man Bleipfannen auf die Röstöfen und die Gaskanäle legte, um darin H_2SO_4 zu konz. In einer rheinischen Fabrik geschieht dies an Stückkiesöfen noch heute. Viel zweckmässiger nützt man indessen die in den Röstgasen enthaltene Wärme aus, indem man dieselbe in Glover-Thürme leitet. Hat man keinen Glover-Thurm, oder muss man denselben behufs Reparatur zeitweilig ausschalten, so muss man die Gase durch Wasser kühlen.

Die Bleikammern bestehen aus einem Balkengerüst, welches im Innern durch etwa 3 mm starkes Bleiblech ausgekleidet ist. Der Boden jeder Kammer wird durch ein flaches Becken zur Aufnahme der Kammersäure gebildet, in welche die Seitenwände eintauchen. Alle Kammern, welche ein System bilden, sind derart mit einander verbunden, dass die Röstgase eine nach der anderen durchstreichen können, während gleichzeitig die Kammersäure dem Gasstrom entgegenfliesst.

Man stellt die Bleikammern auf Mauern, Mauerpfeilern oder eisernen Säulen so hoch auf, dass unter ihnen ein Raum von 3—5 m Höhe frei bleibt. Eine so hohe Aufstellung ist nothwendig, um den Auftrieb der heissen Röstgase für den Zug im ganzen System zu verwerthen.

Ueberall legt man die Haupttragbalken von 30—50 cm Stärke in der Richtung der kürzesten Ausdehnung auf Mauern und Pfeiler. Diese Hauptbalken sind alle 4 m unterstützt und mit Unterzügen und Bindern versehen; sie liegen in Abständen von 3,5 m von einander. In besonders sorgfältig gebauten Fabriken werden diese Hauptbalken zum Schutz gegen H_2SO_4, die durch ein Loch im Kammerboden aussickern könnte, mit einem 1 mm dicken Bleiblech bedeckt. Zu diesem Zwecke bringt man an der Oberkante der Balken seitlich vorspringende Leisten an, so dass etwaige H_2SO_4 vom Bleituch zu Boden tropft, ohne den Balken zu berühren (Fig. 43).

In die Hauptbalken werden die wichtigsten vertikalen Balken verzapft, welche das Dach zu tragen haben, und welche die Ecken der Kammern bilden. Auf die Haupttragbalken kommen die 20/10 cm starken Längsbalken in Abständen von 35 cm zu liegen, welche man unter den Kammerschwellen und unter der Mitte der Kammer durch stärkere Balken von 20/20 cm ersetzt. Die Balkenlage trägt den Fussboden der Kammern, welche aus 3 cm dicken Brettern gebildet wird, und die ähnlich wie im Schiffsdeck angeordnet werden. Man schlägt die Nägel sehr stark versenkt ein, und füllt das Loch über den Köpfen mit Glaserkitt aus.

Auf diesem Fussboden errichtet man das ganze Kammergerüst, dessen Konstruktion Lunge eingehend beschrieben hat.

Die Bleiarbeit wird in der Weise ausgeführt, dass man zuerst die Seitenwände herstellt, indem man die Bleirollen von oben her abrollt. Zur Herstellung der Decke baut man ein Gerüst, welches in der Höhe der Kammerdecke einen Tisch trägt, auf dem man die Bleirollen ausbreitet. In dieser Stellung wird die Decke durch Bleilappen an den darüber gelegten Tragbalken befestigt. Dann erst kann man das Gerüst an dieser Stelle abbrechen und damit weiter rücken, bis die ganze Decke fertig gestellt ist. Während dieser Zeit lässt man die Seitenwände unten herum noch aufgerollt, um Licht zu haben. Erst ganz zuletzt legt man den Boden der Kammer aus, dessen Ränder man 35—50 cm, gewöhnlich aber etwa 40 cm hoch führt. Gegen diese Ränder lässt man von innen aus die Seitenwände, welche bis auf 1—2 cm vom Boden reichen, sich anlehnen.

Die Löthnähte wurden 1820 in der Fabrik zu Potschappel bei Dresden noch mit Zinnloth und Löthkolben hergestellt. Seitdem hat Debassyns de Riche-

mont das Löthen mit Blei selbst eingeführt, welches 1870 bereits in allen Fabriken längst bekannt war. Die dazu benutzten Apparate hat Lunge (Sodaindustrie 1. 247) und Sorel (Frémy, Encycl. 5. 137) eingehend beschrieben.

Die Balken, welche die Decke der Kammer tragen, sind 28—32 cm hoch und 8—10 cm dick, und ragen etwa 15 cm über die Seiten hinaus. Jeder 5. oder 10. Balken wird stärker genommen, etwa 15 cm dick. Diese Balken liegen in Abständen von 40—50 cm von einander. Die Bleilappen stehen reihenweise in Abständen von 80—100 cm von einander.

In Frankreich ist eine etwas abweichende Befestigung der Kammerdecke üblich. Man ersetzt die Querbalken durch eiserne Stangen von 25—30 mm Durchmesser, um welche man die Bleilappen ösenartig befestigt, während man die Stangen selbst durch Haken an den Hauptbalken des Dachgebindes aufhängt.

Der Kammerraum eines Systems wird so bemessen, dass man in 24 Stunden auf je 1 cbm desselben bei schwachem Betriebe etwa 1,3,

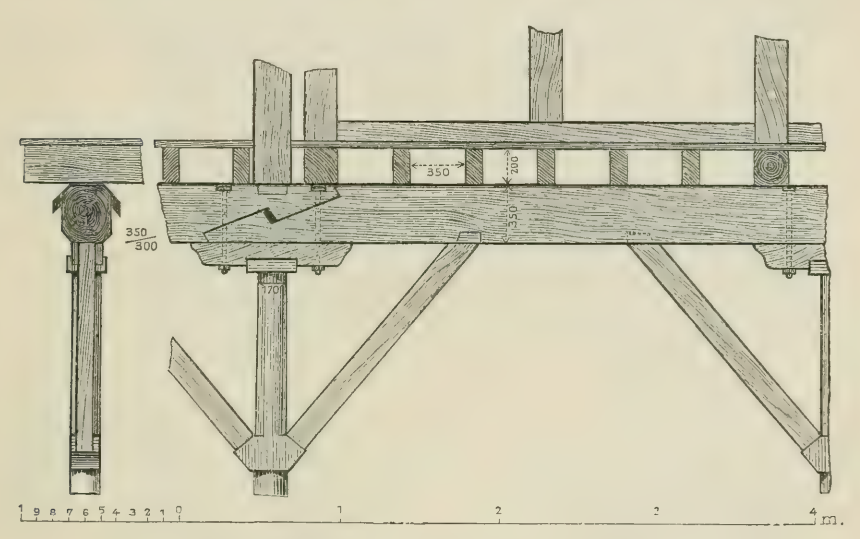


Fig. 43. Hauptbalken der Bleikammern mit Bleituch.

bei starkem 1,8 kg Pyrit abröstet. Die Bleikammern halten im ersten Falle 18 bis 20, im letzten Falle nur 9 bis 10 Jahre.

Die besten Betriebsergebnisse in jeder Beziehung liefern die mittelgrossen Kammersysteme mit etwa 4000 cbm Rauminhalt, in welchen man in 24 Stunden aus 7 bis 7,5 t Pyrit etwa 10000 kg 66grädige Säure herstellen kann.

Jede Kammer mit Ausnahme der letzten, welche als Trockenkammer dient, ist mit Vorrichtungen versehen, um die erforderliche Menge Wasserdampf einströmen zu lassen. Der Bedarf an Wasserdampf für ein System berechnet sich aus der Menge S, welche in H_2SO_4 übergeführt werden soll, und aus dem Konzentrationsgrade, mit welchem letztere dem Kammersystem entzogen wird. Bei Anwendung eines Glover-Thurmes hat man dem System nur etwa 60 % derjenigen Dampfmenge zuzuführen, welche man ohne einen solchen erfordern würde.

Zur Beobachtung der Stärke der gebildeten Säure dienen Säuretische oder Leisten an der Innenwand. Fig. 44 giebt die Ansicht einer Kammerwand von aussen gesehen mit den hier erwähnten Armaturen.

Die Einführung der nitrosen Dämpfe erfolgt entweder durch Zersetzung von Natronsalpeter ausserhalb der Kammern, oder durch Einführung von HNO_3 in das Innere der ersten Kammer. Hierdurch werden indessen nur die unvermeidlichen Salpeterverluste gedeckt,

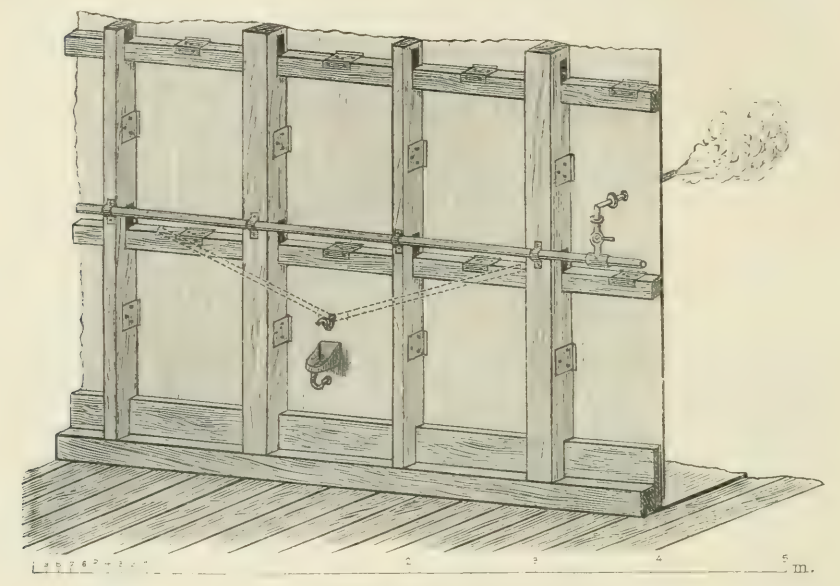


Fig. 44. Bleikammerwand mit den Armaturen.

während die im System zirkulirende Menge nitroser Dämpfe durch Denitrirung der nitrosen Säure in Kochtrommeln oder im Glover-Thurm dem System zugeführt werden.

Der Glover-Thurm dient folgenden drei wichtigen Zwecken:

1. Die Röstgase auf 60 bis 80° abzukühlen,
2. Kammersäure von 106 bis 123° Tw. (50 bis 55° Bé.) auf 142 bis 151° Tw. (60 bis 62° Bé.) zu konzentriren,
3. die nitrose Säure aus dem Gay-Lussac zu denitriren.

Wie Lunge (Sodaindustrie **1**. 394) anführt, baute John Glover seinen ersten Thurm 1859 in der Fabrik zu Washington bei Durham aus Thon, 1861 zwei Bleithürme, davon einen zu Wallsend bei Newcastle, und 1864 einen dritten Bleithurm, der bereits die noch heute üblichen Einrichtungen besass. Dieser Glover-Thurm wurde 1868 bis 1870 von allen grösseren Fabriken am Tyne eingeführt. In Liverpool und Widnes sah Verfasser im Winter 1871/72 viele Glover-Thürme, welche bereits seit mehreren Jahren in Betrieb standen, einige darunter baufällig. In Deutschland wurde der Glover-Thurm erst 1871 durch G. Lunge bekannt, welcher ihn in D. **201**. 341 beschrieb.

Der Glover-Thurm ist eine Bleikammer, deren Wände durch ein äusseres Gerüst gehalten werden, und welche im Innern zum Schutz des Pb mit säurefesten Steinen ausgekleidet und mit Flintsteinen gefüllt ist. Früher gab man den Glover-Thürmen einen quadratischen, oblongen oder elliptischen Querschnitt und machte das Gerüst aus Holz. Jetzt zieht man es vor, denselben einen runden Querschnitt zu geben und das Gerüst aus Gusseisen zu konstruiren.

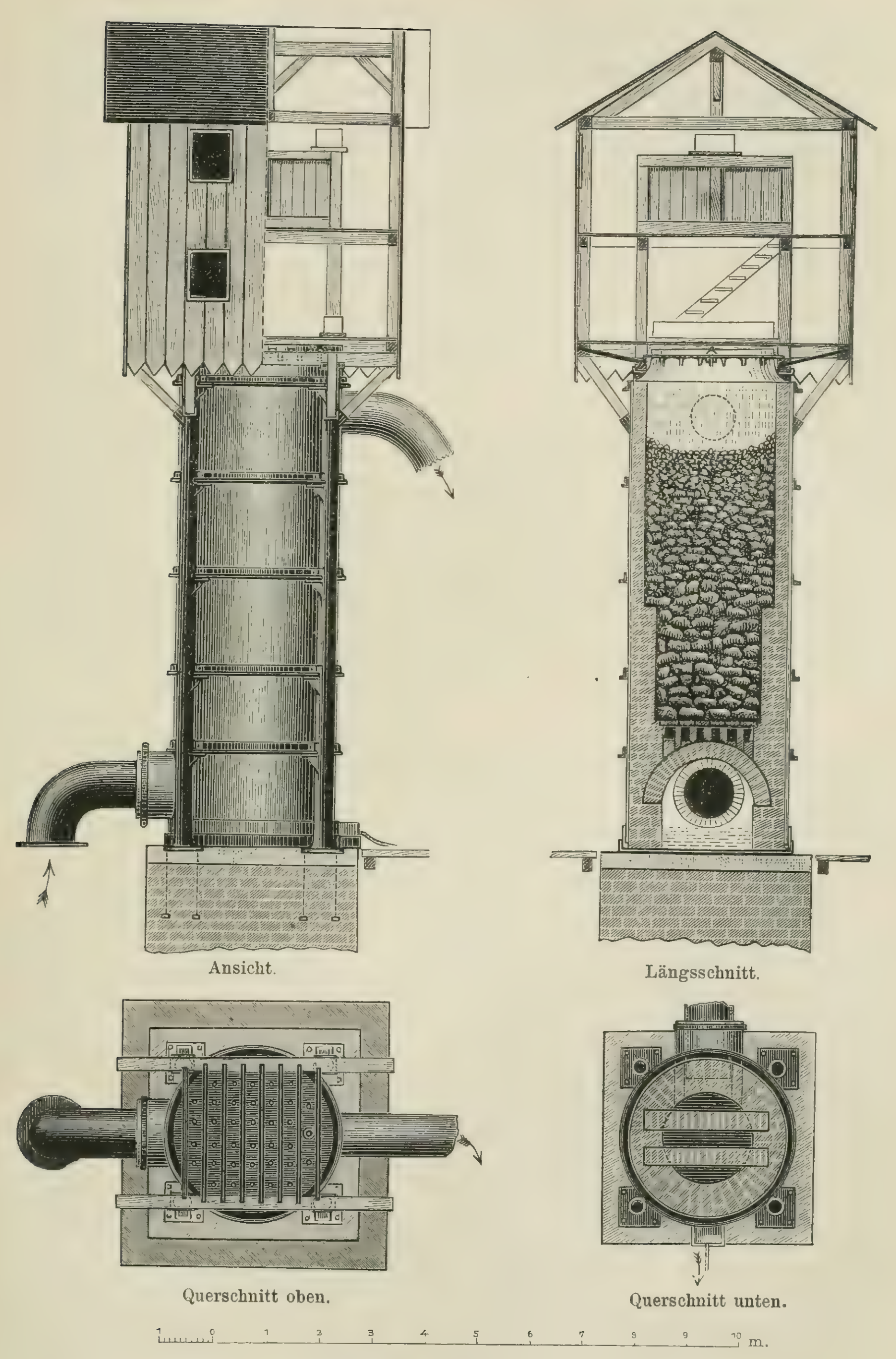


Fig. 45. Glover-Thurm.

Fig. 45 zeigt einen solchen Glover-Thurm nach der Konstruktion von John Henry Lewis, welcher sich in der Fabrik von James Muspratt and Sons in Widnes seit 1874 ausgezeichnet bewährt hat. Der dargestellte Thurm hat innerhalb des Bleiwerkes 70 cbm Inhalt und eignet sich für ein System von 3500 bis 4000 cbm Kammerraum.

Für die Grösse, die man dem Glover-Thurm für ein bestimmtes System zu geben habe, hat es bisher an einer Regel gefehlt. Wenn man dem System einen Theil der Kammersäure als solche entzieht, so kann der Glover kleiner sein, als wenn die ganze Produktion auf 142 bis 151° Tw. (60 bis 62° Bé.) konz. werden soll. Ausserdem lässt sich die Leistungsfähigkeit eines Glover-Thurms in sehr verschiedenen Graden anspannen. In England zieht man es im allgemeinen vor, kleine Glover-Thürme zu bauen, sie aufs äusserste anzustrengen und ihre Zahl zu vermehren. Auf dem Kontinent wählt man gern von vornherein grössere Thürme.

Seit 1883 finden es französische Fabrikanten am vortheilhaftesten, den Glover-Thurm so gross zu wählen, dass sein Inhalt innerhalb des Bleiwerkes gleich 2% des Kammerraumes sei.

Die Leistung eines Glover-Thurmes kann zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken, und ist namentlich abhängig von der T. der eintretenden Röstgase. Verfasser beobachtete an den Muspratt-schen Glover-Thürmen 1877 folgende T. der ein- und austretenden Gase:

	A	B	B	C
Eintritt . . .	390°	220°	275°	320°
Austritt . . .	40°	60°	60°	72°

Im Durchschnitt darf man die T. der eintretenden Gase (aus Pyritöfen) zu 300° und die T. der austretenden Gase zu 60° C. annehmen. Nach Wunderlich und Bräuning (Lunge, Sodaindustrie 1. 413) soll sich der Betrieb eines Glover-Thurmes nicht mehr verlohnen, wenn die T. der eintretenden Gase auf 200° sinkt.

In französischen Fabriken betrachtet man es als normale Inanspruchnahme des Glover-Thurmes, für je 1000 kg Pyrit, welche in 24 Stdn. gebrannt werden, in derselben Zeit 1000 l Kammersäure von 116° Tw. (53° Bé.) einfliessen zu lassen. Nach dieser Regel wird nicht die ganze Produktion durch den Glover geschickt, denn 100 kg Pyrit liefern 204 kg oder 129 l Kammersäure von 53° Bé., so dass noch ein Theil zu anderweitiger Verarbeitung übrig bleibt. Bei dieser normalen Benutzung des Glover-Thurmes ist die Quantität H_2O, welche in ihm verdampft wird, ungefähr gleich 40% der Gesammtmenge, welche zum Betriebe des Systems erforderlich ist.

Für je 100 kg Kohlen, die man ohne Glover-Thurm für den Betrieb eines Kammersystems gebraucht, gebraucht man nach französischen Erfahrungen mit Anwendung eines Glover-Thurmes nur 60 kg, oder 12 bis 14 kg Kohlen für 100 kg 66grädige Säure in Form von Kammersäure (die Kosten für Konzentration kommen noch dazu). Man darf im Glover-Turm die Säure nicht stärker, als bis höchstens auf 62° Bé. (151° Tw.) konz., weil sonst die Bleiwände zu sehr leiden.

Ueber die denitrirende Wirkung des Glover-Thurmes ist man jetzt ziemlich im Klaren. Der chemische Vorgang bei derselben ist folgender:

Die nitrose Säure, welche im Gay-Lussac-Thurm gebildet wird, ist eine Auflösung einer Verbindung, welche bei Mangel an H_2O in Form der sogen. „Kammerkrystalle" auskryst., in H_2SO_4. Die Kammerkrystalle haben nach R. Weber, welcher dieselben 1862 zuerst analysirte, die empirische Zusammensetzung $HSNO_5$ und können als Nitrosulfonsäure oder als Nitrosylschwefelsäure konstituirt gedacht werden (s. u.). Beim Vermischen mit H_2O zersetzt sich dieselbe nach Rammelsberg hauptsächlich nach: $2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$, oder nach G. Lunge nach: $HSNO_5 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$; $3HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2NO$, wobei das Stickoxyd bei Berührung mit Luft sofort in Salpetrigsäureanhydrid übergeht.

Wenn jedoch SO_2 zugegen ist, wie im Glover-Thurme, so findet die Zersetzung nach folgender Formel statt:

$$2HSNO_5 + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Man erkennt hieraus, dass im Glover-Thurme eine wirkliche Denitrirung und gleichzeitig eine Bildung von H_2SO_4 stattfindet. Ausserdem aber können im Glover-Thurme unter Umständen auch noch mancherlei andere Reaktionen eintreten, welche einen Salpeterverlust verursachen.

Um einen Salpeterverlust im Glover nach Möglichkeit zu vermeiden, darf man denselben nicht ausschliesslich zum Denitriren benutzen, sondern muss gleichzeitig auch Kammersäure darin konzentriren, damit die Denitrirung der Nitrose nicht bloss durch SO_2, sondern gleichzeitig auch durch Verdünnung erfolge.

Die Säure soll aus dem Glover mit etwa 61° Bé. (147° Tw.) und einer T. von 120 bis 130° abfliessen.

Der Gay-Lussac-Thurm hat den Zweck, die nitrosen Dämpfe, welche in den Kammern die H_2SO_4-Bildung vermittelt haben und nun mit dem Gasstrom die Kammern verlassen, aufzufangen, um dieselben von neuem in das System einführen zu können.

Gay-Lussac konstruirte seinen ersten Kok-Thurm — wie erwähnt — im Jahre 1827, doch wurde derselbe erst 1835 in Chauny in die Industrie eingeführt. In Süddeutschland wurden die ersten Gay-Lussacs aus Thonröhren von 80 cm Weite und 80 cm Höhe aufgebaut, indem man dieselben innerhalb eines Holzgerüstes bis zu 12 m Höhe auf einander setzte. Man stellte für ein System mehrere solcher Thürme auf, unter welche man den Gasstrom entweder vertheilte, oder die man hinter einander schaltete.

Gegenwärtig baut man die Gay-Lussac-Thürme überall aus Blei. Fig. 46 stellt einen solchen vor von 54 cbm Inhalt innerhalb des Bleiwerkes, welcher sich für ein Kammersystem von 3500 bis 4000 cbm eignet.

Während bei Benutzung von Rohschwefel der Gay-Lussac nach Lunge (Sodaindustrie 1. 356) nur 8 m hoch zu sein braucht, giebt man ihm bei Benutzung von Pyrit eine Höhe von 12 bis 18 m, je nach der Grösse des Systems.

Unter der Voraussetzung, dass man H_2SO_4 von 61° Bé., welche bis zur Luft-T. abgekühlt ist, für den Gay-Lussac verwendet, betrachten französische Fabrikanten als normale Grösse des Gay-Lussacs, wenn derselbe innerhalb des Bleiwerks 1,5 % des Kammerraumes enthält. Will man nur mit Säure von 60° Bé. arbeiten, so kann man dem Gay-Lussac mit Vortheil bis zu 2 % des Kammerraumes geben. Jedenfalls wählt man die Höhe möglichst gross und den Querschnitt

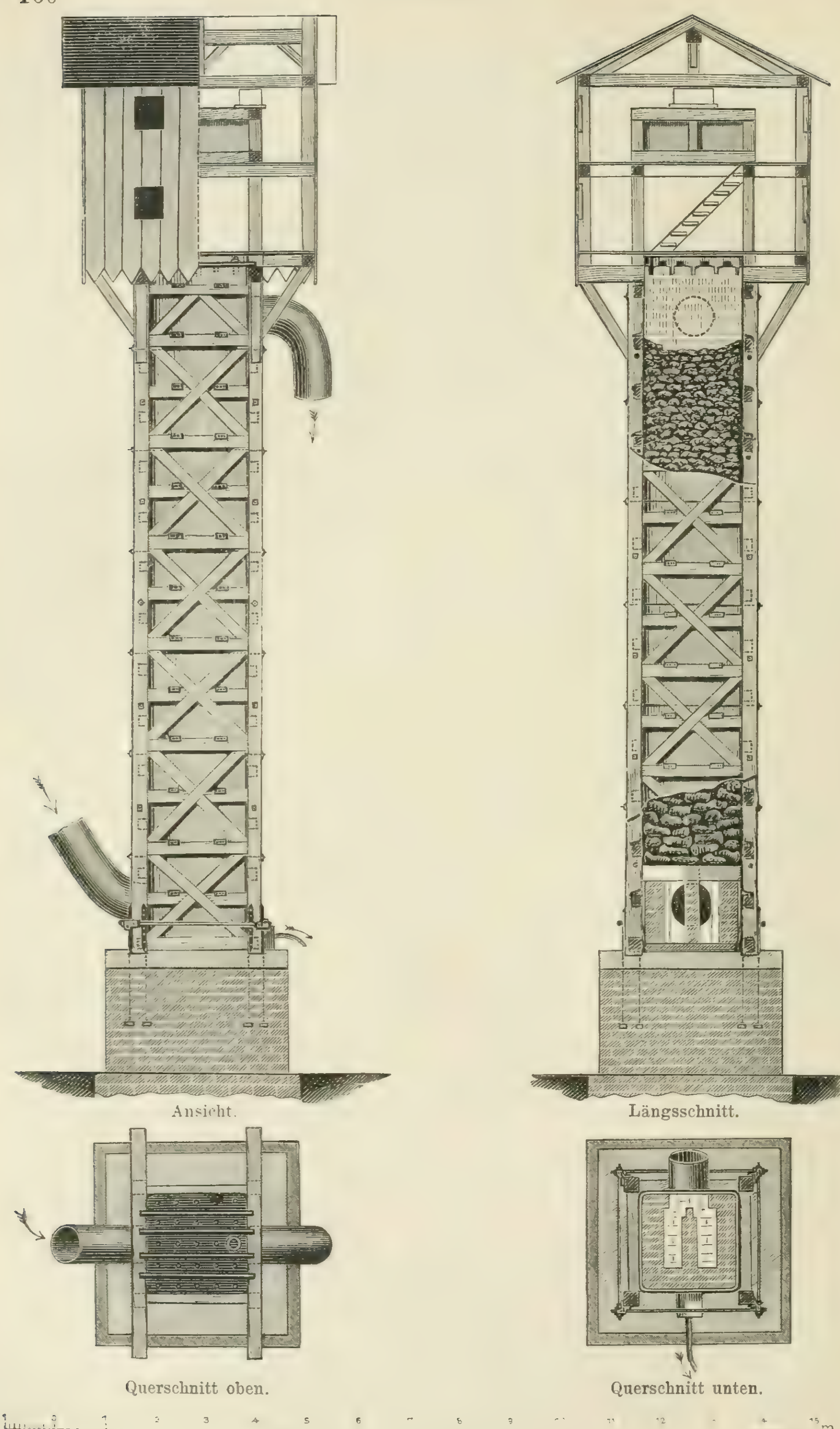


Fig. 46. Gay-Lussac-Thurm.

so klein, wie die Stabilität der Konstruktion und der Zug der Gase durch den Koks es zulässt. 2 m Seitenlänge bei quadratischem Querschnitt ist für mittelgrosse Systeme zu empfehlen.

Leistung des Gay-Lussac-Thurmes. Im Gay-Lussac wird die H_2SO_4, welche über die Koksfüllung herabrieselt, über eine sehr grosse Oberfläche vertheilt und kommt dadurch mit den Gasen, welche aus der letzten Kammer abziehen, in sehr innige Berührung. Hierbei werden die nitrosen Verbindungen (N_2O_3 und N_2O_4) aus den Gasen durch die H_2SO_4 absorbirt, indem sich die Verbindung $HSNO_5$ bildet, welche in der H_2SO_4 aufgelöst bleibt und dadurch die sogen. „nitrose Säure" erzeugt. Hierdurch werden die nitrosen Verbindungen, welche ohne Anwendung eines Gay-Lussac verloren gehen würden, in eine Form gebracht, aus welcher man sie dem Kammersystem von neuem zuführen kann: nämlich durch Denitrirung der Nitrose, wie oben bereits beschrieben wurde.

Während man ohne Anwendung eines Gay-Lussac für je 100 kg verbrannten S 11 bis 12 kg Chilisalpeter verbrauchte, kann man den Salpeterverbrauch durch Benutzung des Gay-Lussac auf 5 bis 3 kg Salpeter herabmindern, während gleichzeitig die in den Kammern zirkulirende Salpetermenge auf 12 bis 19 % des verbrannten S erhöht wird, also einen sehr viel intensiveren Betrieb gestattet. Man kann daher annehmen, dass die Anwendung eines Gay-Lussac ein Viertel bis ein Drittel des Kammerraumes erspart.

In französischen Fabriken wendet man gern Säure von 62° Bé. für den Gay-Lussac an, und zwar betrachtet man es als normale Arbeit, für je 1000 kg Pyrit 500 l solcher Säure durch den Gay-Lussac fliessen zu lassen. Da 1000 kg Pyrit 955 l Säure von 62° Bé. liefern, so bedeutet dies ungefähr die halbe Tagesproduktion. Doch kommen Schwankungen darüber und darunter vor.

Die chemischen Vorgänge im Gay-Lussac-Thurme bestehen wesentlich in folgenden Reaktionen:

$$2H_2SO_4 + N_2O_3 = 2HSNO_5 + H_2O \text{ und } H_2SO_4 + N_2O_4 = HSNO_5 + HNO_3.$$

Die hierbei entstehende Verbindung $HSNO_5$ löst sich in der H_2SO_4 auf und bildet dadurch „nitrose Säure" oder „Nitrose", doch darf nicht mehr H_2O zugegen sein, als 60grädige H_2SO_4 enthält.

Jene Verbindung selbst, welche im isolirten Zustande unter dem Namen der „Kammerkrystalle" bekannt ist, kann aufgefasst werden als Nitrosulfonsäure $SO_2<^{OH}_{NO_2}$ oder als Nitrosylschwefelsäure $SO_2<^{OH}_{ONO}$ und enthält 29,92 % N_2O_3.

Starke nitrose Säure von etwa 60° Bé., wie sie aus dem Gay-Lussac abfliesst, enthält 7 bis 8 % Nitrosylschwefelsäure gelöst oder 2 bis 3 % N_2O_3.

Die Untersuchung der Nitrose erfolgt durch Titration mit einer Lsg. von Kaliumpermanganat.

Das Pumphaus. Das Heben der Säure auf die Thürme erfolgt mittelst gusseiserner Druckfässer und komprimirter Luft, die man hineinpumpt. Die Druckfässer und die Steigeleitung müssen einen Druck von 4 Atm. aushalten. Bei 18 m hohen Gay-Lussacs wendet man automatische Druckfässer mit Relaisstationen an.

Dampfkessel. Ein einzelnes Schwefelsäuresystem erfordert zwei kleine Dampfkessel, damit der eine gereinigt werden kann, ohne den Betrieb zu unterbrechen. In La Madeleine bei Lille hatten drei Systeme mit zusammen 8500 cbm Kammerraum nur drei kleine Dampfkessel, von denen meistens nur zwei in Betrieb waren. Dieselben verbrauchten in 24 Stdn. 2400 bis 3600 kg, im Mittel 3000 kg Kohlen. Für je 1000 cbm Kammerraum braucht man also in 24 Stdn. 350 kg Kohlen. Da man auf 1 cbm Kammerraum 1,9 kg Pyrit brannte, so wurden für je 100 kg 66grädige Säure in Form von Kammersäure 13,8 kg Kohlen verbraucht (für den Betrieb der Kammern und der Druckfässer). Der Jahresdurchschnitt 1881 1882 ergab 12 bis 14 kg. Die Kosten für Konzentration der Kammersäure auf 66° Bé. sind hier nicht eingeschlossen.

Betrieb des Bleikammersystems. Wenn man für je 1 cbm Kammerraum in 24 Stdn. 1,9 kg spanischen Pyrit brennt, so hat es sich als am günstigsten herausgestellt, den Zug so zu reguliren, dass Röstgase mit 8 bis 8,5 Vol.-% SO_2 und Endgase mit 6 bis 6,5 Vol.-% O entstehen. Die Zufuhr von Wasserdampf ist so zu regeln, dass die Bodensäure in den Kammern die gewünschte Stärke beibehält. Die Stärke der Bodensäure wird in deutschen Fabriken gewöhnlich auf 53° Bé. gehalten, mit Schwankungen zwischen 50 und 55° Bé. Die Säure in der letzten Kammer, welche zum Trocknen der Gase dient und daher niemals Dampf erhält, kann etwas schwächer sein und selbst bis auf 40° Bé. herabgehen. Die Tropfsäure, an welcher man die Schwankungen in der Stärke am raschesten beobachten kann, ist gewöhnlich 2 bis 4° Bé. stärker als die Bodensäure. Nach dem Befund der Tropfsäure ist die Dampfzufuhr zu regeln.

Die T. der Kammergase steigt und fällt mit vermehrtem oder vermindertem Salpeterzusatz. Die Gase treten mit einer T., die gewöhnlich zwischen 60 und 80° liegt, in die erste Kammer ein und kühlen sich während des Durchganges durch das System bis nahe auf die T. der äusseren Luft ab. Die günstigste T. für die erste Kammer ist 54°, für die zweite etwa 45°, für die dritte etwa 30° mit kleinen Variationen je nach der Länge der Kammern. Diese T. sind durch Abmessung der Zufuhr an nitrosen Verbindungen möglichst gleichmässig zu erhalten. Die Farbe der Gase und Dämpfe soll in der ersten Kammer blass sein, nur wenn dieselbe sehr lang ist, darf sie gegen das Ende hin röthlichgelb werden. Die Intensität der gelbrothen Farbe soll bis gegen Ende des ganzen Systems zunehmen, so dass stark rothe Gase in den Gay-Lussac gelangen.

Die Säure darf aus den Kammern nicht zu weit abgezogen werden. Es ist vortheilhaft für den Betrieb, in jeder Kammer eine möglichst hohe Säureschicht zu belassen (bis 30 cm Höhe). Die Höhe der Bodensäure sollte nie unter 10 cm sinken.

Die wichtigste Kontrole über den Betrieb wird durch die Analyse der Endgase ausgeübt.

Vorgänge in den Bleikammern. Kammergase. Sehr ausführliche Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kammergase haben Lunge und Naef (Ch. Ind. 1884. 5) angestellt. Aus den vielen Analysen mag hier nur eine kombinirte Analysenreihe folgen, welche

ein charakteristisches Bild der Veränderungen giebt, welche in einem System auftreten.

Vol.-%	Glover-Austritt	1. Kammer		Verbindung zwischen 1. u. 2. Kammer	2. Kammer Mitte	Verbindung zwischen 2. u. 3. Kammer	3. Kammer Austritt	3. Kammer Austritt	Gay-Lussac-Austritt
		Vorderwand	Mitte						
SO_2	6,898	2,317	1,900	1,707	0,429	0,355	0,033	0,002	—
O	10,893	—	8,174	7,945	7,065	6,812	6,587	7,13	7,13
NO	0,113	0,114	0,107	0,077	0,110	0,077	—	Null	—
N_2O_3 . . .	0,036	0,072	0,096	0,120	0,089	0,110	0,155	0,182	0,0008
N_2O_4 . . .	Null	—	—	—	—	—	—	0,121	0,083
N	82,059	—	89,721	90,150	92,306	92,645	93,223	92,57	92,57
SO_2 verschw. %	—	—	74,8	77,47	94,52	95,45	99,6	—	—

Hieraus sind folgende Thatsachen ersichtlich, welche auch von allen übrigen Analysen in mehr oder weniger deutlicher Weise bestätigt werden: der Gehalt der Gase an schwefliger Säure (SO_2) vermindert sich ausserordentlich rasch — nach Hurter in geometrischer Progression; von den nitrosen Verbindungen ist im vorderen Theile des Systems das Stickoxyd (NO) vorherrschend, welches erst gleichzeitig mit SO_2 aus den Gasen verschwindet; in dem Maasse, wie NO zurücktritt, gewinnt die salpetrige Säure (N_2O_3) an Bedeutung, ihre Menge nimmt gegen das Ende des Systems hin zu; ja, sobald die Menge der SO_2 hinreichend klein geworden ist, wird neben N_2O_3 auch Untersalpetersäure (N_2O_4) nachweisbar. Hieraus geht hervor, dass auch die Hauptreaktionen, nach denen die Bildung der H_2SO_4 stattfindet, an den verschiedenen Stellen des Systems verschieden sind.

Kammersäure. Entsprechend der Abnahme des Gehaltes der Kammergase an SO_2 findet die Bildung der H_2SO_4 in jeder Kammer und im ganzen System nach Hurter in geometrischer Progression statt, und zwar derart, dass z. B. in einem vierkammerigen System in der ersten Kammer bereits etwa 74 % der ganzen Säuremenge gebildet wird, und zwar davon drei Viertel bis fünf Sechstel bereits in der ersten Hälfte; auf die zweite Kammer entfallen etwa 21 % der ganzen Säuremenge, wovon ebenfalls der grösste Theil bereits in der ersten Hälfte gebildet wird; auf die dritte Kammer entfallen etwa 3 % der ganzen Säuremenge und auf die vierte Kammer der Rest mit 1,5 %, wenn man 0,5 % als Verlust in Ansatz bringt.

Auf Grund der geschilderten Thatsachen ergibt sich die Theorie des Bleikammerprozesses eigentlich von selbst, man hat sich nur alle die Reaktionen zu vergegenwärtigen, deren die Oxyde des N bei Gegenwart von SO_2 und O fähig sind.

Clément und Désormes (A. ch. 59. 329), denen diese Reaktionen nur höchst unvollständig bekannt waren, sprachen schon 1806 ihre Ansicht über den H_2SO_4-Bildungsprozess dahin aus, dass die HNO_3 nur das Instrument ist, um die SO_2 vollständig zu oxydiren, indem die aus ihr hervorgehenden nitrosen Dämpfe

den O der Atm. ergreifen, um ihn an die SO_2 zu übertragen, ohne selber zerstört zu werden. Sie beobachteten bereits bei Mangel an Wasserdampf die Kammerkryst. und hielten die Zuführung von Wasserdampf für nothwendig, um die T. zu mässigen und die entstehende H_2SO_4 zu verdichten.

In der Folge suchte man sich über die einzelnen Vorgänge genauere Rechenschaft zu geben und eine Schablone zu finden, nach welcher H_2SO_4 unter allen Umständen sich bilden müsse.

Die bis 1865 aufgestellten Theorien hat Jules Kolb (Étude sur la fabrication de l'acide sulfurique considérée au point de vue théorique et technologique. Lille 1865) in historischer Reihenfolge entwickelt.

H. Davy nahm 1812 die Mitwirkung der Nitrosylschwefelsäure als Zwischenglied an:

$$2SO_2 + 3NO_2 + H_2O = 2HSNO_5 + NO;$$

$$2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO_2 + NO \text{ und } 2NO + 2O = 2NO_2.$$

La Provostaye und Gmelin stimmten dieser Ansicht bei.

Berzelius hielt folgende Reaktionen für richtiger:

$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO;$$

$$2NO + O = N_2O_3.$$

Diese Reaktionen sind durch R. Weber 1867 bestätigt worden.

Péligots Theorie (1844) drückt sich durch folgende Formeln aus:

$$SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + N_2O_4;$$

$$2N_2O_4 + H_2O = 2HNO_3 + N_2O_3;$$

$$3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO;$$

$$2NO + 2O = N_2O_4.$$

Diese Theorie wurde von Pelouze, Frémy und Kolb noch 1865 für richtig gehalten, aber Weber wies 1866 und 1867 ihre Unhaltbarkeit nach.

R. Weber (P. A. **127**. 543; **130**. 329) gab 1867 die Formeln:

$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO;$$

$$2NO + O = N_2O_3;$$

genau wie Berzelius, aber mit folgenden Nebenreaktionen:

$$2NO + 2O = N_2O_4;$$

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2;$$

$$4HNO_3 + 5SO_2 + 3H_2O = 5H_2SO_4 + N_2O_3 + 2NO.$$

Cl. A. Winkler (Untersuchungen über die chem. Vorgänge im Gay-Lussac-Thurme. Freiberg **1867**. 20) glaubte ohne Nitrosylschwefelsäure nicht auszukommen:

$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO;$$

$$2NO + 2O = N_2O_4;$$

$$2SO_2 + 2N_2O_4 + H_2O = 2HSNO_5 + N_2O_3;$$

$$2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$

G. Lunge (B. **18**. 1854; **21**. 67; Ch. Ind. **1885**. 213; **1888**. 154) ist der Ansicht, dass die Bildung der H_2SO_4 in den Bleikammern hauptsächlich auf der Bildung von Nitrosylschwefelsäure beruhe:

$$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2HSNO_5,$$

welche grösstentheils unmittelbar nach ihrer Bildung, indem sie auf überschüssiges H_2O trifft, in H_2SO_4 und N_2O_3 zerlegt werde:

$$2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Da N_2O_3 gelbroth, das Gas in dem vorderen Theil der ersten Kammer aber farblos ist, so muss hier eine Denitrirung durch SO_2 angenommen werden: $2HSNO_5 + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$.

Das gebildete NO tritt sofort mit O, SO_2 und H_2O wieder zu Nitrosylschwefelsäure zusammen: $2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2HSNO_5$.

Sorel entwickelte 1887 folgende Theorie (Z. ang. Ch. **1889**. 265; Ch. Ind. **1889**. 406): In einer inerten Atm. gibt eine nitrose H_2SO_4 mehr oder weniger N_2O_3 ab, je nach ihrem Gehalt an N_2O_3, der grösseren oder geringeren Verdünnung der nitrosen H_2SO_4 und der höheren oder niedrigeren T. SO_2 verhindert die Auflösung von N_2O_3 in gehörig konz. Säure nicht, wenn O im Ueberschuss vorhanden ist; findet letzteres nicht statt, oder wird die Lsg. verd., oder die T. erhöht, so tritt Zersetzung der nitrosen Säure ein:

$$2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2HSNO_5;$$
$$2NO + O = N_2O_3;$$
$$NO + O = NO_2;$$
$$2SO_2 + N_2O_3 + 2O + H_2O = 2HSNO_5;$$
$$2SO_2 + 3N_2O_5 + H_2O = 2HSNO_5 + 4NO;$$
$$2SO_2 + 3NO_2 + H_2O = 2HSNO_5 + NO;$$

und:

$$2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3;$$
$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO.$$

Sorel stützte seine Theorie durch die Beobachtungen der Spannungen des in H_2SO_4 gelösten N_2O_3 und des Wasserdampfes bei Gegenwart von H_2SO_4.

F. Raschig (B. **20**. 582, 1158; Ch. Ind. **1887**. 220, 266; A. **241**. 242; **248**. 123; Ch. Ind. **1888**. 569) nimmt das Entstehen sehr komplizirter Körper an, deren Vorkommen in der Bleikammer nicht nachgewiesen ist, und welche sich unmittelbar nach dem Entstehen wieder zersetzen: beim Zusammentreten von SO_2 und N_2O_3 soll Dihydroxylaminsulfonsäure entstehen, welche im Augenblicke des Entstehens in Berührung mit mehr N_2O_3 in H_2SO_4 und N_2O_2 zerfalle. Das letztere liefert mit O wieder N_2O_3. G. Lunge hat diese Theorie als überflüssig komplizirt widerlegt (Ber. **21**. 3223; Ch. Ind. **1888**. 570).

Keine der aufgeführten Theorien kann beanspruchen, die Bildung der H_2SO_4 ausschliesslich darzustellen, vielmehr kann die Bildung der H_2SO_4 an einer Stelle der Kammer nach der einen, an einer anderen Stelle nach einer anderen Theorie stattfinden. Wenige Molekularabstände genügen, um während der Kondensation der H_2SO_4 verschiedene chemische und physikalische Bedingungen darzubieten. Dies zeigt das heftige Durcheinanderwirbeln der Gase. Es ist deshalb vergeblich, eine einheitliche Theorie der H_2SO_4-Bildung aufzusuchen.

Die einzige Theorie, gegen welche kein Widerspruch möglich ist, wird dargestellt durch die Formel $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$. Aber diese Formel drückt bloss den Anfangs- und Endzustand aus und lässt es völlig unbestimmt, auf welche Weise O an die SO_2 herantritt. Da es aber bekannt ist, dass die nitrosen Verbindungen NO, N_2O_3 und N_2O_4 unter den in der Bleikammer vorhandenen Bedingungen sich momentan oxydiren und reduziren, so braucht man, um diese Funktionen derselben auszudrücken, auf beiden Seiten der obigen Formel nur je 1 Molekül NO oder N_2O_3 oder N_2O_4 zu addiren, um das Endresultat mit Andeutung des Weges, auf welchem es erlangt ist, darzustellen.

Da verschiedene Wege zu dem Endresultat führen, so kann eine vollkommene Theorie, wenn sie einheitlich sein soll, sich nur auf dieses stützen, und deshalb steht die physikalische Theorie

Hurter's in unerreichter Vollkommenheit den chemischen Theorien gegenüber

Hurter (Dynamic Theory of the Manufacture of Sulph. Acid. Manch. 1882, Soc. Ch. Ind. 1882. 49. 83) geht von folgenden Formeln aus:

$$SO_2 + O + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO_2;$$
$$SO_2 + O + H_2O + N_2O_3 = H_2SO_4 + N_2O_3,$$

als die H_2SO_4-Bildung in ihrem Endresultat darstellend. Ausserdem hält er unter gewissen Umständen auch noch folgende Reaktion für möglich:

$$2SO_2 + 2H_2O + NO_2 = 2H_2SO_4 + N;$$
$$3SO_2 + 3H_2O + 2NO_2 = 3H_2SO_4 + N_2O,$$

oder auch:

$$2SO_2 + 2H_2O + N_2O_3 = 2H_2SO_4 + N_2O;$$
$$3SO_2 + 3H_2O + N_2O_3 = 3H_2SO_4 + 2N.$$

Auf Grund dieser Formeln leitet er mit Hülfe der dynamischen Theorie der Gase und der Spannungen des Wasserdampfes bei Gegenwart von H_2SO_4 verschiedener Konzentration alle Resultate ab, welche in der H_2SO_4-Fabrikation beobachtet worden sind:

1. Während der Kammerraum in arithmetischer Progression sich vergrössert, nimmt der Gehalt der Gase an SO_2 unter Bildung von H_2SO_4 in geometrischer Progression ab.

2. Für einen bestimmten S-Verlust in den Endgasen ist der Kammerraum proportional der Geschwindigkeit der Gase, oder was dasselbe sagt, proportional der Menge des verbrannten S.

3. Der Kammerraum ist umgekehrt proportional der Menge des zirkulirenden Salpeters und der Menge des Wasserdampfes.

4. Die Grösse der Produktion in einem bestimmten Kammersystem hängt ab von der Menge des aufgewendeten Salpeters und der Stärke der erzeugten H_2SO_4.

5. Wenn mehrere gleich grosse Kammern zu einem System vereinigt sind, so nehmen die Mengen der in jeder einzelnen Kammer erzeugten H_2SO_4 in geometrischer Progression ab, und ebenso vermindern sich die Ueberschüsse der T. in den Kammern über die T. der umgebenden Atm.

6. Der Werth jeder Kammer in Bezug auf die in ihr erzeugte Menge H_2SO_4 ist das Produkt aus Kammerraum mal der in ihr vorhandenen Dampfspannung (die von der Stärke der vorhandenen H_2SO_4 und der T. abhängt).

7. Die T. der ersten Kammer hängt von der Anzahl Kammern ab, welche mit ihr zu einem System vereinigt sind, oder von dem Bruchtheil des Gesammtkammerraumes, den die erste Kammer bildet.

8. Die günstigste Zusammensetzung der Gase, welche mit dem geringsten Kammerraum eine bestimmte Menge H_2SO_4 liefern sollen, ist diejenige, welche bei Anwendung spanischer Pyrite Endgase mit 7,95 Vol.-% O ergeben. (Dabei ist vorausgesetzt, dass der Pyrit 45% S abgibt und 71,3% Abbrände liefert.)

Die Untersuchungen von Lunge und Neef, Schertel und Hübner und von Retter haben die Richtigkeit der Hurter'schen Theorie bestätigt. Aber so vollkommen diese dynamische Theorie auch ist, so befriedigt sie den Chemiker doch nicht völlig, weil derselbe Aufschluss über die einzelnen chemischen Vorgänge haben will.

Verfasser ist durch Beobachtungen an Kammersystemen in Deutschland, England und Frankreich zu folgenden Ansichten gelangt:

In der ersten Hälfte der ersten Kammer, in einigen Fällen auch in der ersten Hälfte der zweiten Kammer, schwebt der farblose Säurenebel in einem farblosen Gase. Die farbigen Verbindungen N_2O_3 und N_2O_4 können also nicht dauernd darin vorhanden sein. Es ist daher nichts natürlicher, als anzunehmen, dass hier das farblose NO als O-Uebertrager wirkt, indem es sich zu N_2O_3 oxydirt im Augenblick, da es mit SO_2 und H_2O zusammentrifft, um sich sofort wieder unter Abgabe des eben aufgenommenen O zu NO zu reduziren:

$$SO_2 + N_2O_2 + O + H_2O = H_2SO_4 + N_2O_2.$$

Diese Reaktion findet nach Weber ganz ausserordentlich leicht und sicher statt; auch Lunge führt dieselbe an (Sodaindustrie 1. 418).

In der zweiten Hälfte der ersten Kammer, sofern dort die gelbe Farbe der Gase das Vorhandensein von N_2O_3 oder N_2O_4 anzeigt, und in allen Theilen des ganzen Systems mit gelben Gasen, finden offenbar folgende Reaktionen statt, welche schon von Berzelius und Weber nachgewiesen sind:

$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO \text{ und } 2NO + O = N_2O_3.$$

In den hinteren Kammern mit rothbraunen Gasen, in denen man das Vorhandensein von N_2O_4 voraussetzen muss, kann man folgende Reaktionen annehmen:

$$2SO_2 + N_2O_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 2NO \text{ und } 2NO + 2O = N_2O_4.$$

Da die Tropfsäuren in allen Kammern stets kleine Mengen Nitrosylschwefelsäure gelöst enthalten, so ist als sicher anzunehmen, dass neben den angeführten Reaktionen auch folgende stattfinden:

$$2SO_2 + N_2O_2 + 3O + H_2O = 2HSNO_5;$$
$$2SO_2 + N_2O_3 + 2O + H_2O = 2HSNO_5;$$
$$2SO_2 + 3NO_2 + H_2O = 2HSNO_5 + NO.$$

Ja, man kann annehmen, dass diese Reaktionen in grösserem Masse stattfinden, als dem Gehalt der Tropfsäure an Nitrosylschwefelsäure entspricht, weil ein Theil derselben auf dem Wege von dem Ort ihrer Entstehung bis zum Säuretisch sich bereits zersetzt haben kann, und zwar nach Rammelsberg nach den Formeln:

$$2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3;$$
$$3HSNO_5 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + HNO_3 + N_2O_2,$$

oder auch durch die Einwirkung der SO_2 im vorderen Theil der Kammer:

$$2HSNO_5 + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Die Vergleichung der Formeln lehrt, dass zur Bildung der Nitrosylschwefelsäure in allen Fällen für dieselbe Menge SO_2 nur halb so viel H_2O erforderlich ist, als zur direkten Bildung der H_2SO_4. Wenn also innerhalb der Wirkungssphäre einer Molekülgruppe durch Bildung von H_2SO_4 ein momentaner Mangel an H_2O eingetreten ist, so kann sich Nitrosylschwefelsäure bilden.

Nichts hindert nun, mit G. Lunge anzunehmen, dass alle H_2SO_4 durch das Zwischenglied der Nitrosylschwefelsäure hindurchgeht, aber man hat dadurch nichts erreicht als eine Komplikation. Für die Betriebsleitung und für das Endergebniss ist es völlig gleichgültig, ob man die einfache direkte Bildung von H_2SO_4 annimmt, oder ob man eine Zwischenverbindung annimmt, die sich im Moment ihrer Entstehung wieder zersetzt. Die durch die Umstände ermöglichte Bildung von Nitrolsylschwefelsäure muss als Thatsache anerkannt werden, aber

ihre Auffassung als Nebenerscheinung genügt zum Verständniss und zur zweckmässigen Leitung der Vorgänge im Bleikammersysteme.

Wenn die nitrosen Verbindungen dem Systeme in Form von HNO_3 zugeführt werden, so muss man als einleitende Reaktionen noch folgende annehmen: $SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + N_2O_4$;
oder $2SO_2 + 2HNO_3 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$;
oder $3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + N_2O_2$,
worauf dann die schon angeführten Reaktionen ihr Spiel beginnen.

Ausser diesen normalen Reaktionen können in einem Schwefelsäuresystem auch noch viele unerwünschte Reaktionen stattfinden, welche Salpeterverluste verursachen. Bei H_2O-Ueberschuss kann sich HNO_3 bilden, die sich in der Bodensäure löst:

$$2NO + 3O + H_2O = 2HNO_3;\ N_2O_3 + 2O + H_2O = 2HNO_3.$$

Wenn NO oder N_2O_3 bei Gegenwart von H_2O oder sehr verd. Säure mit einem Ueberschuss von SO_2 zusammentreffen, so kann nach G. Lunge eine Reduktion zu Stickoxydul stattfinden:

$$SO_2 + 2NO + H_2O = H_2SO_4 + N_2O.$$

F. Hurter führt folgende Reaktionen an, die zum Theil auch von R. Weber und Frémy beobachtet worden sind:

$$2SO_2 + NO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + N;$$
$$3SO_2 + 2NO_2 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + N_2O;$$
$$2SO_2 + N_2O_3 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O;$$
$$3SO_2 + N_2O_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + 2N.$$

Kuhlmann (Hofmann's Ber. 1. 174) beobachtete folgende Reaktion:

$$2SO_2 + 2NO = 2SO_3 + 2N.$$

Die meisten dieser Reaktionen erfordern eine hohe T., können also im Glover-Thurm stattfinden. Andere schädliche Reaktionen finden bei grossem Ueberschuss von Wasserdampf und H_2O in den Kammern selbst statt, also nur in Fällen arger Betriebsstörungen: So hat R. Weber bei Gegenwart von viel H_2O auch die Reaktion gefunden:

$$2SO_2 + N_2O_3 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O.$$

Für die von F. Raschig (A. ch. **241**. 247) entdeckte NH_3-Bildung hat Lunge (Ch. Ind. **1888**. 571) folgende Formeln angegeben:

$$HSNO_5 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$$
$$\text{und } HNO_2 + 3SO_2 + H_2O = 3H_2SO_4 + NH_3.$$

Um das theoretische Bild des Bleikammerprozesses zu vervollständigen, ist noch der physikalischen Untersuchungen zu gedenken, welche durch Hurter und Lunge angeregt worden sind, und um welche sich namentlich Lunge und Sorel verdient gemacht haben.

Da der ruhige Fortgang der direkten H_2SO_4-Bildung oder, wenn man will, der Zersetzung der eben gebildeten Nitrosylschwefelsäure, von der Spannung des vorhandenen Wasserdampfes abhängt, oder von der Geschwindigkeit, mit welcher derselbe in die Räume eindringt, in denen er eben durch Bildung von H_2SO_4 verschwunden ist, so ist die Kenntniss der Tension des Wasserdampfes bei Gegenwart von H_2SO_4 von grosser theoretischer Wichtigkeit. Hurter benutzte nur die kleine Tabelle von Regnault, welche sich ausführlicher in den A. ch. 1845. [3] 15. 179 und in Landolt und Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen (22) findet.

Sorel hat nachstehende ausführlichere Tabelle angefertigt (Z. ang. Ch. **1889**. 265; Ch. Ind. **1889**. 405).

Spannungen des Wasserdampfes in verdünnten Schwefelsäuren in Millimetern Quecksilbersäule.

Grade Baumé	Spezif. Gew.	Gehalt an H_2SO_4 in %	Temperaturen																	
			10° mm	15° mm	20° mm	25° mm	30° mm	35° mm	40° mm	45° mm	50° mm	55° mm	60° mm	65° mm	70° mm	75° mm	80° mm	85° mm	90° mm	95° mm
36,9	1.344	44	4,4	6.1	8.5	11,5	15.5	20.9	28,1	37.4	48.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38,3	1.361	46	4.0	5.5	7.7	10.5	14.5	19.7	26.3	33.6	44.4	59.6	76.5	96.4	—	—	—	—	—	—
39.7	1.380	48	3.7	5.0	7.1	9.6	13.4	18.1	23.9	30.5	40.1	53,5	69.0	86.8	107.2	132.1	—	—	—	—
41,1	1,398	50	3.3	4.5	6,5	8.8	12,0	16.4	21.4	27.4	35,9	47.4	61.3	77.0	95,6	118,1	152.0	192.6	236.7	—
42,5	1,417	52	3.0	4.9	5.8	7.9	10.9	14.5	18.9	24.1	31.5	41.5	54,0	67.9	84.5	104,5	131.2	166.5	207.9	251.5
44	1,438	54	2.6	3.6	5.0	7.0	9.5	12.5	16.5	21.1	27.8	36.2	47,2	59.9	74,8	92.6	116.1	146.8	183,5	222.0
45,4	1.459	56	2.2	3.1	4,3	6.0	8.1	11.0	14.2	18.5	24.1	31.0	41.6	51,6	65,0	80.6	100.9	128.2	160.0	195,0
46,8	1.479	58	1.9	2.6	3.6	5.1	7,2	9.1	12.0	15.8	20.4	26.1	34.5	44.0	55,4	68,4	86.2	110.6	138.5	169,5
48,3	1.503	60	1.6	2.1	3.0	4.3	6.1	7.5	10.0	13.0	16.9	21.6	28.7	36.7	46.1	56.7	72.3	94.0	118.7	146,0
49.7	1,524	62	1.4	1.8	2.6	3.6	5.0	6.5	8.1	10.5	13.9	17.7	23.9	30.0	37.7	46.2	59.7	78,2	100.7	125,0
51	1.546	64	1.2	1.6	2.2	3.0	4.0	5.5	6.5	8.2	10.9	14.0	18.7	23.9	30.3	37.4	48.0	63.8	83.7	105,0
52,3	1,569	66	1.1	1.4	1,8	2,5	3,5	4.5	5.4	6.5	8.9	11.5	15,2	19.1	24,2	30,3	39.0	52,5	70,0	88,0
53,7	1,592	68	0,9	1,2	1,5	2,1	3,0	3.8	4.5	5.4	7.2	9,5	12.3	15.4	19,4	24,4	31.4	42.5	56,0	72,0
55	1,615	70	0,8	1.0	1,3	1,8	2,5	3.3	3.8	4.4	5.9	7.5	9.5	12.1	15.5	19.8	25.5	33.9	44,4	57.0
56.2	1.639	72	0.7	0.8	1.0	1,4	2,0	2.8	3,2	3,6	4.8	6.0	7.5	9.5	12,0	15.4	20.0	26.2	33,7	43,4
57.5	1,662	74	0,5	0,6	0.6	1,2	1.7	2.1	2.6	3.1	3.9	4.9	6.0	7.5	9.5	12.1	15.4	19.5	24,5	31,5
58.9	1,690	76	0.4	0.4	0.5	1.0	1.4	1.8	2.1	2.5	3.0	4.0	4.8	5.9	7.5	9,5	11.8	15.0	18.5	22,0
60	1,710	78	0,3	0.3	0,4	0.8	1.1	1,4	1.7	2.1	2.4	3.0	3.5	4.0	5.7	7,5	8.5	10.5	13,0	15,8
61	1.732	80	0.2	0,2	0,3	0,6	0,8	1.1	1.3	1.6	1.9	2.4	2.9	3.8	4.1	5,0	6.2	7.5	9,3	11.0
62,1	1,754	82	0,1	0.1	0.2	0.4	0,5	0.5	0.9	1.1	1.4	1.7	2,0	2.3	2.7	3.2	3.9	4.7	5,6	6.8

Mit Hülfe dieser sowohl physikalisch wie chemisch höchst interessanten Tabelle kann man auf Grund des Hurter'schen Satzes den Wirkungswerth einer jeden Bleikammer in Form einer Maasszahl ausdrücken. Man braucht nur die Grösse der Kammer, die in ihr herrschende mittlere T. und die Stärke der in ihr erzeugten H_2SO_4 zu kennen. Die zugehörige Dampfspannung, multiplizirt mit dem Kammerinhalt ist die Maasszahl. So erzeugt z. B. eine Bleikammer in 24 Stdn. nahezu dieselbe Menge H_2SO_4, wenn die in ihr herrschende T. 25° ist und die Kammersäure 39,7° Bé. hat, wie wenn die T. 55° und die Stärke der Kammersäure 53,7° Bé. ist, oder wie wenn die T. 75° und die Stärke der Kammersäure 58,9° Bé. ist. Dagegen erzeugt dieselbe Kammer in derselben Zeit schon doppelt so viel H_2SO_4, wenn die in ihr herrschende T. z. B. 55° beträgt und die erzeugte Kammersäure 49,2° Bé. stark ist, oder wenn die T. 65° und die Stärke der Säure 52,2° Bé. ist, oder wenn die T. 75° und die Stärke 55,2° Bé. ist.

Die Theorie des Bleikammerprozesses erfährt eine sehr wesentliche Vervollständigung durch die Theorie der Endgase, doch erfordert diese eine Spezialuntersuchung (vergl. des Verfassers Handbuch der Schwefelsäurefabrikation).

Ausbeute an Schwefelsäure und Salpeterverbrauch. Theoretisch sollte man aus 100 kg S erhalten:

200 kg schweflige Säure, SO_2,
250 kg Schwefelsäureanhydrid, SO_3,
306,25 kg Schwefelsäure, H_2SO_4,
312,5 kg höchst konz. Säure mit 98 % H_2SO_4,
319,0 kg Säure von 66° Bé. mit 96 % H_2SO_4,
325,8 kg 66grädige Säure des Handels mit 94 % H_2SO_4,
374,8 kg Glover-Säure von 62° Bé. mit 81,7 % H_2SO_4,
392,1 kg Glover-Säure von 60° Bé. mit 78,1 % H_2SO_4,
490,0 kg Kammersäure von 50° Bé. mit 62,5 % H_2SO_4,
443,75 kg schwefelsaures Natron Na_2SO_4,
462,24 kg calcinirtes Sulfat mit 96 % Na_2SO_4.

Die Produktion von H_2SO_4 wird mitunter auf den wirklich verbrannten S, gewöhnlich jedoch auf den beschickten S oder auf die Menge Pyrit berechnet, und je nach dem Vorwalten des einen oder anderen Produktes nach der Menge des erhaltenen Monohydrats, H_2SO_4, oder 66grädiger Säure des Handels mit nur 94 % H_2SO_4, oder Glover-Säure, oder Kammersäure, oder des calcinirten Sulfats ausgedrückt.

Ausbringen von Schwefelsäure. Aus Rohschwefel. Ehe man den Gay-Lussac-Thurm anwendete, brachte man aus dem verbrannten Rohschwefel kaum 50 % der theoretischen Menge aus, mit einem Salpeteraufwand von 6 bis 12 % des verbrannten S. Seit Einführung des Gay-Lussac wurde die Ausbeute auf 96 bis 97 % der theoretischen Menge gebracht mit einem Salpeterverbrauch von nur 3 bis 6 % des verbrannten S.

Aus Schwefelkies. Man betrachtete es früher als gute Arbeit, wenn man aus dem in Form von Pyrit angewendeten S 88 bis 90,5 % der theoretischen Menge in Form von H_2SO_4 ausbrachte, hatte also einen S-Verlust von 12 bis 9,5 % der angewendeten Menge, wovon ein grosser Theil in den Abbränden zurückblieb. Der Salpeterverbrauch war dabei im günstigsten Falle 2,75 % des verbrannten S.

In der jüngsten Zeit hat man die Fabrikation so vervollkommnet, dass man nach G. Lunge z. B. in der Güssefeldt'schen Fabrik zu Kastrup ein Ausbringen von 92,25 % erzielte. Die 7,75 % S-Verlust vertheilten sich zu 6,85 % auf die Abbrände und zu 0,9 %

auf die Fabrikation. In der Güssefeldt'schen Fabrik zu Hamburg erreichte man sogar ein Ausbringen von 95,29 % der theoretischen Menge, während von dem S-Verlust von 4,71 % 2,69 % auf die Abbrände und 2,03 % auf die Fabrikation entfielen. Dabei war der Salpeterverbrauch in Kastrup 2,41 %, in Hamburg 3,75 % des verbrannten S.

Von dem S-Verlust während der Fabrikation geht nur ein Theil in den Endgasen verloren, der übrige Theil aber aus den Brennern und den Kammern direkt. Die Mengen SO_2, welche auf diese Weise in die Atm. gelangen, sind verschwindend klein gegenüber denjenigen Mengen, welche durch Verbrennen von Steinkohlen entstehen, die stets Pyrit eingesprengt enthalten.

Der Salpeterverbrauch bedeutet diejenige Menge Salpeter, welche man täglich neu zuführen muss, um die während des Kreislaufes der nitrosen Verbindungen zwischen Gay-Lussac und Glover-Thurm entstehenden Verluste zu decken, so dass die Menge des im System zirkulirenden Salpeters möglichst konstant bleibe.

Unter Salpeter ist hier stets Natronsalpeter oder Chilisalpeter mit etwa 96 % $NaNO_3$ verstanden. Analysen desselben s. u.

Der Salpeterverbrauch wird nicht in allen Fabriken durch den Verbrauch von Chilisalpeter in Prozenten der verbrannten S-Menge angegeben, sondern sehr häufig durch den Verbrauch von Salpetersäure von 32, 36 oder 38° Bé. in Prozenten des S, oder des Pyrits, oder der erzeugten H_2SO_4 verschiedener Konzentrationen.

Um die Angaben verschiedener Fabriken mit einander zu vergleichen, hat man daher Umrechnungen vorzunehmen. Zur Erleichterung derselben dient die Tabelle S. 172.

Wenn der Salpeterverbrauch in Prozenten des beschickten S angegeben ist, um auch den Röstprozess, der so grossen Einfluss auf den Betrieb hat, mit in Rechnung zu ziehen, so hat man in jedem einzelnen Falle die kleine Umrechnung auf 100 Theile verbrannten S auszuführen.

In England drückt man den Salpeterverbrauch gewöhnlich durch die Anzahl Pfunde Chilisalpeter aus, welche auf je 1 t in 24 verbrannten Pyrit kommen. Die Zahl der Pfunde durch 10 dividirt giebt den Salpeterverbrauch in Proz. des verbrannten S an. Denn 1 t hat 2240 Pfunde; nimmt man davon 44,643 % als nutzbaren S an, so sind dies gerade 1000 Pfunde S in der Tonne Pyrit. Bei besserem Abrösten verschieben sich die Zahlen natürlich etwas, aber nur unbedeutend.

Der Verbrauch von Natronsalpeter stellt sich bei Anwendung von Rohschwefel, wie schon Seite 170 erwähnt, ohne Wiedergewinnung der salpetrigen Gase auf 6 bis 12 % des beschickten S; mit Wiedergewinnung der salpetrigen Gase auf 3 bis 5 % des beschickten S, von dem nur 1 bis 3 % in den Verbrennungsrückständen bleiben.

Bei Anwendung von Pyrit beläuft sich der Verbrauch von Salpeter ohne Gay-Lussac auf 8,5 bis 14 % des beschickten S, mit Gay-Lussac auf 2,2 bis 6 % des beschickten S, von dem 1 bis 4 % in den Abbränden bleiben.

Als Jahresdurchschnitt 1891 verbrauchte für je 100 kg fabrizirter 66grädiger Säure (94 % H_2SO_4) eine Fabrik bei Magdeburg 2,05 kg, eine Fabrik in Schlesien 2,06 kg HNO_3 von 36° Bé., oder, nach der Tabelle, 2,4217 mal so viel Salpeter auf 100 kg verbrannten S, nämlich 4,96, bezw. 4,99 % Salpeter.

Gleichbedeutender Verbrauch:

Auf 100 kg H_2SO_4 (Monohydrat)		Auf 100 kg Säure mit 94 % H_2SO_4		Auf 100 kg verbrannten Schwefel		Auf 100 kg Pyrit mit 45 % nutzbarem Schwefel	
Salpetersäure	Salpeter kg	Salpetersäure kg	Salpeter kg	Salpetersäure kg	Salpeter kg	Salpetersäure kg	Salpeter kg
1 kg v. 38° Bé.	0,8053	0,94	0,7570	3,062	2,4658	1,3779	1.1096
1 „ „ 36 „	0,7435	0,94	0,6989	3,062	2,2764	1,3779	1.0244
1 „ „ 32 „	0,6324	0,94	0,5945	3,062	1,9365	1,3779	0.8714
1,2418 kg v. 38° Bé.	1	1.1673	0,94	3,8021	3,062	1,7109	1,3779
1.3451 „ „ 36 „	1	1,2644	0,94	4,1184	3,062	1,8533	1,3779
1.5812 „ „ 32 „	1	1,4863	0,94	4,8414	3,062	2,1786	1,3779
1,0638 kg v. 38° Bé.	0,8567	1	0,8053	3,2573	2,6231	1,4658	1.1804
1,0638 „ „ 36 „	0,7909	1	0,7435	3,2573	2,4217	1,4658	1,0898
1,0638 „ „ 32 „	0,6728	1	0,6324	3,2573	2,0601	1,4658	0,9270
1,3210 kg v. 38° Bé.	1,0638	1,2418	1	4,0449	3,2573	1,8202	1.4658
1,4309 „ „ 36 „	1,0638	1,3451	1	4.3813	3,2573	1,9716	1.4658
1,6821 „ „ 32 „	1.0638	1,5812	1	5.1504	3,2573	2.3177	1,4658
0,3265 kg v. 38° Bé.	0,2630	0,3069	0,2471	1	0,8053	0.45	0.3624
0,3265 „ „ 36 „	0,2428	0,3069	0,2282	1	0.7435	0,45	0,3346
0,3266 „ „ 32 „	0.2065	0,3069	0,1941	1	0,6324	0,45	0.2846
0,4055 kg v. 38° Bé.	0,3265	0,3811	0,3069	1.2418	1	0.5588	0,45
0.4392 „ „ 36 „	0,3265	0,4128	0.3069	1,3451	1	0,6053	0,45
0,5163 „ „ 32 „	0,3265	0,4853	0,3069	1,5812	1	0,7115	0,46
0,7256 kg v. 38° Bé.	0,5844	0,6821	0,5493	2,2222	1,7895	1	0.8053
0.7256 „ „ 36 „	0,5395	0.6821	0,5071	2,2222	1,6522	1	0.7435
0,7256 „ „ 32 „	0,4589	0,6821	0,4314	2,2222	1,4053	1	0.6324

Der Salpeter ist zu 96 % $NaNO_3$ angenommen.

Im Sommer verbraucht man allgemein etwas mehr Salpeter als im Winter. Der Salpeterverbrauch wechselt nach der Betriebsart. Nicht immer stellt geringerer Salpeterverbrauch auch bessere Betriebsart vor. Denn der Salpeterverbrauch und der Kammerraum können einander in gewissen Grenzen ersetzen. Wenn man mit sehr kleinem Kammerraum arbeitet, d. h. wenn man den vorhandenen Kammerraum sehr stark ausnutzt, also z. B. in 24 Stdn. 2 kg Pyrit auf 1 cbm Kammerraum brennt, so hat man 4 bis 5 % Salpeter aufzuwenden. Arbeitet man dagegen mit sehr grossem Kammerraum, d. h. mit schwachem Betriebe, bei welchem man in 24 Stdn. nur 1.3 kg Pyrit auf 1 cbm Kammerraum röstet, so kann man schon mit 2,2 bis 3,5 % Salpeter, auf den verbrannten S bezogen, auskommen. Ja, in dem System zu Uetikon (Lunge und Naef, Ch. Ind. **1884**. 6, 10) konnte man Dank seiner grossen Glover- und Gay-Lussac-Thürme, welche je 2,1 Vol.-% des Kammerraumes besassen, bis auf 1,64 kg Pyrit mit 45 % nutzbarem S auf 1 cbm Kammerraum in 24 Stdn. gehen, und doch nur 2,2 % des verbrannten S an Salpeter verbrauchen.

Die Menge des in einem System zirkulirenden Salpeters beträgt gewöhnlich 12 bis 15 % des verbrannten S, mit gelegentlichen Schwankungen zwischen 10 und 19 %.

Der Salpeterverlust, welcher während des Kreislaufes stattfindet, besteht in mechanischen und chemischen Verlusten, welche nur erst zum Theil direkt nachweisbar sind.

Reinigung der Schwefelsäure. Der grösste Theil der überhaupt fabrizirten H_2SO_4 wird im Glover-Thurme eingedampft und noch heiss zur Zersetzung von Kochsalz benutzt. Für andere Zwecke, namentlich zur Darstellung der reinen, konz. H_2SO_4, muss die rohe Säure erst gereinigt werden.

Die hauptsächlichsten Verunreinigungen der Kammersäure sind As, Se, Fe und Pb; mitunter hat man auch auf HNO_3 und N_2O_3 Rücksicht zu nehmen. Die Glover-Säure, welche den Flugstaub aus erster Hand bekommt, enthält dieselben Verunreinigungen in sehr viel grösseren Mengen. Ausserdem können in der rohen Säure vorkommen: Antimonoxyd, Tl, Cu, CaO, Al_2O_3, Alkalien (NH_3), SO_2 und organische Substanzen. In einzelnen Fällen hat man auch HFl beobachtet. Diese Verunreinigungen stammen theils aus dem Schwefelkies, theils aus dem Salpeter, theils aus dem H_2O, wenn man solches zur Denitrirung benutzt. Von diesen Verunreinigungen erfordern nur das As und die N_2O_3 besondere Reinigungsmethoden, weil die übrigen Fremdkörper meistens von selbst sich ausscheiden.

Reinigung von Arsen. G. Lunge führt (Sodaindustrie **1.** 433) die Methoden an, welche vorgeschlagen und versucht worden sind, um die rohe H_2SO_4 von As zu befreien. Von allen hat jedoch nur diejenige der Ausfällung des As als As_2S_3 mittelst H_2S im Grossbetriebe ausgedehntere Anwendung gefunden. Diese Methode ist zuerst von Ph. Schwarzenberg in Bolley's Technologie S. 434 beschrieben worden.

Da starke H_2SO_4 das H_2S zersetzt, etwa nach der Formel:

$$H_2SO_4 + 3\,H_2S = 4H_2O + 4\,S,$$

so muss die H_2SO_4, welche der Behandlung mit H_2S unterworfen werden soll, auf 46 bis höchstens 50° Bé. verd. werden. Hierbei fällt der grösste Theil des gelösten Pb als Sulfat aus. Da die Ausfällung des As mit H_2S sehr langsam von statten geht, wenn es in Form von Arsensäure vorhanden ist, so hat man dafür zu sorgen, dass alles As in Form von arseniger Säure gelöst sei. Dies ist der Grund, wesshalb man mitunter die Kammersäure ganz frei von nitrosen Verbindungen herstellt, und zwar auf Kosten von Salpeter. Solche Kammersäure enthält dann kleine Mengen SO_2 gelöst, und man kann dann ziemlich sicher sein, dass keine Arsensäure mehr zugegen ist. Solche Kammersäure kann selbst kleine Mengen Ammonsulfat enthalten, das durch Reduktion nitroser Verbindungen entstanden ist.

Man kann auch die zur Reinigung bestimmte H_2SO_4 vorher mit SO_2 behandeln (Kupferschläger, Ch. Ind. **1886.** 113).

Der zur Fällung erforderliche H_2S wird aus Schwefeleisen und H_2SO_4 entwickelt. Dazu dient ein gusseiserner Kessel mit Rost zur Aufnahme des Schwefeleisens, ein Dampfrohr in Ringform, um das Auskrystallisiren von Ferrosulfat zu verhindern, Einlaufrohr für Schwefelsäure, Ablassrohr und Ableitungsrohr für H_2S. Der letztere wird in einen Fällthurm geleitet, dessen Konstruktion Ph. Schwarzenberg angegeben hat (Fig. 47).

Aus dem unteren Theile des Thurmes wird die gereinigte Säure mit dem ausgefällten Schwefelarsen zusammen unter hydraulischem Verschluss in mit Pb ausgekleidete Klärgefässe abgezogen.

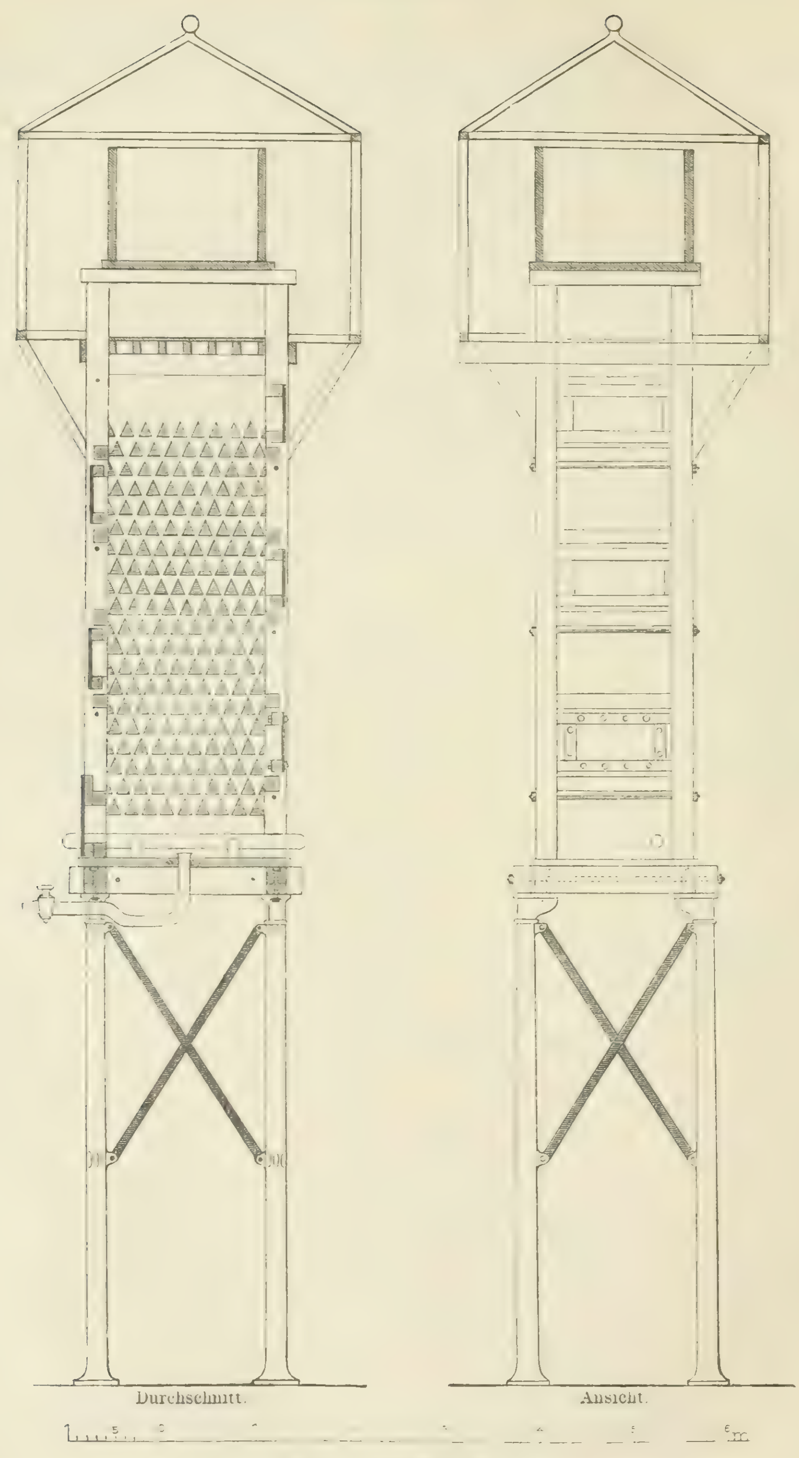


Fig. 47. Arsenfällthurm.

Der nicht absorbirte Theil des H_2S entweicht mit der etwa beigemischten Luft durch ein Rohr, welches von der Decke des Thurmes ausgeht, ins Freie, aber nicht kontinuirlich, sondern nur dann, wenn der Druck der Gase im Inneren so stark geworden ist, dass er einen Deckel hebt.

Aus den Klärgefässen wird die gereinigte H_2SO_4 klar abgezogen und gelangt zur Konzentration. Der Schwefelarsenschlamm wird auf einem mit Pb ausgekleideten Vakuumfilter ausgewaschen. Als filtrirende Schicht kann man Asbesttuch benutzen.

Mit dem As fallen alle aus saurer Lsg. fällbaren Metalle und auch das Se aus (Fremy's Encycl. 5. 215).

Diese von Schwarzenberg und Lunge genauer beschriebene Methode genügt, um die H_2SO_4 in einer Operation hinreichend von As zu befreien. Zur Reinigung von 5 t Kammersäure braucht man 75 bis 100 kg Schwefeleisen. Da man auf diese Weise das As aber niemals vollständig aus der H_2SO_4 entfernen kann, so muss man für alle diejenigen Zwecke, für welche man völlig As-freie H_2SO_4 braucht, oder doch brauchen sollte, die H_2SO_4 aus As-freien Materialien bereiten, also aus Rohschwefel. Dies ist der Grund, weshalb noch jetzt Kammersysteme mit Rohschwefel betrieben werden. Nur solche H_2SO_4 sollte in den Industrien der Nahrungs- und Genussmittel Verwendung finden, also zur Fabrikation von Stärkezucker, für die Gährung der Melasse, für Presshefe, zum Wiederbeleben der Knochenkohle der Zuckerfabriken und zu pharmazeutischen und medizinischen Zwecken. Ueber Reinigung der H_2SO_4 mittelst Oels vergl. Ch. Ind. **1893.** 125.

Reinigung von Stickstoffverbindungen. Die Reinigung der H_2SO_4 von nitrosen Verbindungen erfolgt nach Pelouze (A. Ch. **77.** 25) am leichtesten und vollständigsten durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$, welches allgemein angewendet wird. Man streut das trockene $(NH_4)_2SO_4$ in kleinen Mengen auf die heisse Säure in den Eindampfpfannen. Die nitrosen Verbindungen werden dadurch unter Entwickelung von N rasch zersetzt:

$$N_2O_3 + 2NH_3 = 3H_2O + 4N;$$
$$3NO_2 + 4NH_3 = 6H_2O + 7N;$$
$$3HNO_3 + 5NH_3 = 9H_2O + 8N.$$

Bei normalem Gange genügen nach Lunge 0,1 bis 0,5 kg $(NH_4)_2SO_4$ zur Reinigung von 100 kg Säure.

Ueber Reinigung der H_2SO_4 von Ammoniumsulfat durch Kochen mit KNO_3 vergl. Lunge, Z. ang. Ch. **1890.** 447.

Andere Reinigungsverfahren beschreiben: Thomson und Kemp (E. P. 6215 v. 15. April 1884; Ch. Ind. **1885.** 140); H. C. Bull (E. P. 5388 v. 18. März 1892.) u. A.

Konzentration der Schwefelsäure. Die Art und Weise der Konzentration der H_2SO_4 hängt davon ab, welchen Grad von Reinheit die konz. Säure besitzen soll, und bis zu welcher Stärke man sie eindampfen will.

Die rohe Kammersäure wird gewöhnlich nur bis höchsens 62° Bé. eingedampft, weil sie in dieser Stärke für die meisten Verwendungszwecke genügt. Dies geschieht am einfachsten im Glover-Thurm, oder in gusseisernen Kesseln oder in Bleipfannen. Im Glover-Thurm könnte man auch wohl noch stärkere Säure als solche von 60 bis 62° Bé. erzeugen,

allein man würde dabei die Erweichungs-T. des Pb erreichen, bei welcher es von H_2SO_4 sehr stark angegriffen wird.

In gusseisernen Kesseln kann man die Konzentration leicht weiter treiben, wenn man nur dafür sorgt, dass das Gusseisen nicht mit schwächerer Säure als etwa von 60° Bé. in Berührung kommt.

In der Netham Chem. Co. zu Bristol geschah die Eindampfung der H_2SO_4 1880 in einem Kessel, dessen Rand mit Bleiblech überkleidet war, um denselben der Einwirkung der H_2SO_4-Dämpfe zu entziehen. Die Glover-Säure, oder auch Kammersäure, floss durch einen Steinguttrichter mitten in die heisse H_2SO_4 ein, und wurde bis auf 158 bis 160° Twaddell (63,7 bis 64,2° Bé.) konz. Man brauchte diese starke Säure für den Hurter-Deacon'schen Prozess der Cl-Darstellung, um möglichst trockenes HCl zu erzeugen. Der Kessel überzog sich im Innern mit einer Schicht Ferrisulfat, welche das Gusseisen vor dem Angriff durch die heisse Säure schützte. Man erlitt hierbei aber schon beträchtliche Verluste durch verdampfende H_2SO_4, und konnte daher die Konzentration nicht noch weiter treiben. Ganz ähnlich ist das Verfahren von J. Grindley (Am. P. 265495; Ch. Ind. **1883**. 72).

Andere Vorrichtungen zur Verdampfung in Gusseisen beschreiben A. Nobel (Fr. Br. 134490 von 1880; Ch. Ind. **1880**. 245, 330); Hartmann, (Ch. Ind. **1880**. 244). Scheurer-Kestner in Thann (D.R.P. Nr. 61331 v. 5. Mai 1891) ersetzt in dem Apparat Faure und Kessler die Pt-Schalen durch gusseiserne Pfannen, deren oberer Rand durch einen Streifen von Pt oder Pb geschützt ist.

In Bleipfannen kann man die H_2SO_4 durch oberschlächtiges oder unterschlächtiges Feuer oder durch Dampfschlangen konz.; aber nicht weiter als bis auf 60 oder höchstens 63° Bé. Man wendet diese Art der Eindampfung an, wenn man starke Säure braucht, die weniger As und sonstige Verunreinigungen enthält, als die Glover-Säure. Man unterscheidet bei dieser Art Eindampfung folgende Systeme:

Bleipfannen mit Oberfeuerung liefern eine durch Rauch gebräunte Säure, die aber trotzdem für viele Verwendungszwecke sehr geeignet ist (Superphosphat, Sulfat). Die beste Einrichtung einer solchen Pfanne, die in England viel benutzt wird, ist von Lunge (Sodaindustrie **1**. 454) beschrieben und abgebildet worden. Fig. 48 zeigt den Querschnitt einer solchen Pfanne von 8 bis 10 mm starkem Pb, welche im Innern durch aufgeschichtete Ziegelwände vor dem Feuer geschützt ist. Mitunter werden diese Pfannen auch durch die abgehenden Feuergase eines Sulfatmuffelofens geheizt. Eine Pfanne von 8 m Länge und 1,5 m Breite kann in 24 Stunden 10 t Säure von 53° auf 60° Bé. bringen.

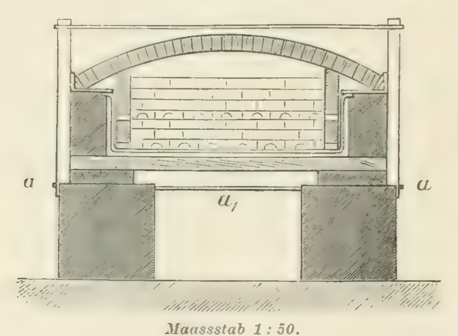


Fig. 48. Bleipfanne mit Oberfeuerung.

Bleipfannen mit Unterfeuerung erfordern stets eine Unterstützung des Bodens durch gusseiserne Platten. Häufig legt man auf die letzteren noch eine dünne Schicht Sand, und auf diese erst die Bleipfanne. Die Pfannen dieser Art sind gewöhnlich in Systemen von zwei oder mehr Pfannen mit Gegenströmung angeordnet. Die Heizung geschieht entweder durch besondere Feuerungen oder durch die abgehenden Feuergase irgend eines Ofens, oder durch Röstgase, indem man die Pfannen auf die Kiesbrenner legt.

Selbst neuere Fabriken, die mit Glover-Thürmen ausgestattet sind, benutzen noch die Wärme der Röstgase zum Theil zum Heizen der Eindampfpfannen, welche die Decke der Kiesbrenner bilden. Dies ist wegen der Gefahr der Beschädigung

der Oefen durch Leckwerden der Pfannen nicht empfehlenswerth, ausserdem ist die Verwendung der heissen Gase im Glover-Thurm sehr viel vortheilhafter.

Sind die Pfannen terrassenförmig aufgestellt, so fliesst die Säure durch Ueberläufe aus einer in die andere; stehen sie in gleicher Höhe, so kommuniziren sie durch Standheber mit einander. Lunge giebt (Sodaindustrie **1.** 456) ausführliche Beschreibungen und Abbildungen solcher Pfannen.

Vier Bleipfannen von je 1 m Breite, 2 m Länge und 30 cm Tiefe genügen nach Sorel (Frémy. Encycl. **5.** 227), um die Hitze einer Feuerung auszunutzen, auf welcher täglich 500 kg Kohlen verbrannt werden, und genügen, um 3000 kg H_2SO_4 in Form von 53grädiger Säure in solche von 60grädiger überzuführen. Dabei wachsen die Stärken in den einzelnen Pfannen von 54 auf 56, 58 und 60° Bé. in der letzten. Man kann also auf eine Produktion von 375 kg Säure von 60° Bé. auf 1 qm Pfannenfläche in 24 Stdn. rechnen, und zwar mit einem Aufwande von 13 bis 14 kg Kohlen für 100 kg Säure. Wegen Dauer der Bleipfannen vergl. Ch. Ind. **1893.** 122.

Die Konzentration der H_2SO_4 durch Wasserdampf ist 1865 von Carlier in Duisburg vorgeschlagen worden, hat aber erst 10 oder 12 Jahre später allgemeine Anwendung gefunden. (Hasenclever, Hofmanns Ber. **1875.** 185.) Zu diesem Verfahren kann man Holzkästen benutzen, die mit Pb ausgeschlagen sind. Zur Heizung dienen Bleiröhren von 3 cm lichter Weite und 7 mm Wandstärke, durch welche Dampf von 3 Atm. Ueberdruck zirkulirt.

Ein neuerer Apparat von Bode (Glover-Thurm 27) besteht aus einer flachen, in der Mitte etwas vertieften Bleipfanne im Holzrahmen von 4,50 m Länge, 3,20 m Breite, an den Rändern 30 cm, in der Mitte 40 bis 60 cm tief, und einer Dampfschlange von 58 m Länge, welche am Rande eintritt und in sieben Windungen bis zur Mitte geht, von wo sie, den Boden durchbrechend, nach aussen tritt. Durch diese Schlange zirkulirt Wasserdampf von 2½ Atm. Ueberdruck. In 24 Stdn. kann man in diesem Apparat 5000 kg Säure von 60° Bé. aus Säure von 50° Bé. gewinnen mit einem Aufwand von 500 kg Kohlen, also mit 10%, jedoch kommen Schwankungen von 8 bis 18% Kohle vor. Sorel will dieselbe Produktion bereits mit einer Pfanne von 2 m Seitenlänge und Dampf von 3 Atm. Ueberdruck erreichen. Der Apparat ist in Lunge (Sodaindustrie **1.** 468) abgebildet. Das Bleirohr ist an der Eintauchstelle mit einer nach oben sich öffnenden Bleiglocke umgeben, weil es sonst an dieser Stelle zu rasch durchgefressen wird.

Carl Kurtz beschreibt einen andern Apparat D.R.P. Nr. 38018 v. 17. Febr. 1886 (Ch. Ind. **1887.** 143) mit Gegenströmung.

Solvay und Cie. (D.R.P. Nr. 54730 v. 6. Okt. 1889) beschreiben einen ähnlichen Apparat, welcher zur Beförderung der Säurezirkulation noch ein von aussen getriebenes Schneckenrad enthält. Sehr ausführliche Angaben über die Eindampfung mittelst Heizschlangen macht A. Junge, Jahrb. für Berg- und Hüttenwesen in Sachsen **1892, 1**; vergl. A. Schertel (Ch. Ind. **1893.** 121).

Neuerdings geschieht die Konzentration durch bleierne Heizschlangen in Steingefässen (Hasenclever, B.).

Wegen anderer Konzentrationsmethoden vergl. Lunge (Sodaindustrie **1.** 469 f.); Hemptinne (Fr. Br. 91262 v. 1870 mit Zusätzen 1871, 1872 und 1873) dampft die Säure ein unter Anwendung eines Vakuums von 3 bis 4 cm Quecksilbersäule. Die Chemische Fabrik Griesheim (D.R.P. Nr. 24402 v. 1883) kühlt schon konz. Säure auf 0° ab, und bringt das Monohydrat zum Krystallisiren. Ad. Kux (D.R.P. Nr. 31277 v. 1884; Ch. Ind. **1885.** 212) verbindet Heizung durch Dampf mit Anwendung des Vakuums in einem dem Chauffevin ähnlichen Apparat. Der Internationale Vakuum-Eismaschinen-Verein zu Berlin (D.R.P. Nr. 33172 v. 1885) dampft die Säure durch heisse Luft ein (Ch. Ind. **1886.** 64 mit Abb.; Webb, D.R.P. Nr. 61752 v. 1891); J. Meyer, D.R.P. Nr. 71580 v. 1893, Abdampf-Apparat für H_2SO_4 im Vakuum.

Konzentration der gereinigten Säure. Die von As und Pb gereinigte Säure hat eine Stärke von 46 bis 50° Bé., und wird allgemein in zwei Abschnitten eingedampft. Im ersten Abschnitt bringt man sie auf 60° Bé., im zweiten auf 66° Bé. Die Eindampfung bis auf 60° Bé. erfolgt fast stets in Bleipfannen, wobei keine nennenswerthe Menge Pb in Lsg. geht, und nach Bode nur etwa 0,01% der H_2SO_4 mit dem Wasserdampf verloren geht. Natürlich wählt

man hierbei, um die Säure möglichst rein zu erhalten, Bleipfannen mit Unterfeuerung oder Dampfheizung, wie bereits beschrieben.

Die weitere Eindampfung bis auf 66° Bé. erfolgt nur in sehr seltenen Fällen in Gusseisen (Hartmann, E.P. 2839 v. 1879), unter Zusatz von Eisensulfat, welches sich aus der konz. Säure beim Abkühlen wieder ausscheidet (Ch. Ind. 1880. 244; A. Nobel, Fr. Br. 134490 v. 1880; Ch. Ind. 1880. 245 und 330, auf Thon- oder Porzellanschüsseln, die über einander in einem gusseisernen Thurm stehen, der von aussen erh. wird; Fabrik Thann, D.R.P. Nr. 61331 v. 1891), sondern gewöhnlich in Gefässen aus Glas, Porzellan (oder Steingut), Pt oder Au.

Cotelle (Fr. Br. 61971 v. 1864) schlug Thonretorten vor. I. L. Kessler (E. P. 19215 v. 1891) Thonschüsseln, welche mit Pb ausgekleidet sind, von sehr komplizirtem Querschnitt.

Glasretorten werden namentlich, weil das Glas dort billig ist, in Lancashire und in Südfrankreich angewandt zur Herstellung der schwächeren Säuren mit 91 bis 92% H_2SO_4: daneben Platinapparate zur Darstellung der stärkeren Säure mit 93 bis 94% H_2SO_4, welche im Handel als 66grädige Säure vorkommt.

Die Glasretorten stehen gewöhnlich in einem Sandbade, welches durch einen schmiedeisernen Behälter getragen wird, und münden oben in einen Helm, welcher den Wasserdampf und die mit demselben verdampfte H_2SO_4 abführt. Früher benutzte man Retorten von 80 l, jetzt solche von 135 l Inhalt, welche durch Chance Brothers eingeführt wurden. Diese Retorten haben 85 cm Höhe und 45 cm Durchmesser, und liefern in jeder Operation 160 bis 175 kg konz. Säure.

Jede Retorte hat ihre eigene Feuerung und braucht etwa 12 Stdn., um die Beschickung mit 60grädiger Säure auf 65.5° Bé. zu konzentriren. Dann lässt man die Retorte 12 Stdn. lang abkühlen, ehe man die fertige Säure abzieht. Auf 100 kg konz. Säure berechnet man mindestens 20 kg Kohle. Da diese Glasretorten aber trotz aller Vorsicht häufig springen, so verursachen sie Verluste an H_2SO_4. Nach P. W. Hofmann stellen sich die Kosten der Konzentration in Glasgefässen zu Dieuze, wo täglich 2500 kg konz. Säure dargestellt werden, für 1000 kg wie folgt:

Steinkohle, 200 kg	4 Mk.
Arbeitslohn	3 „
Bruch an Glasballons	1 „
1000 kg Säure 66°	8 Mk.

Ausführlichere Angaben finden sich in Lunge (Sodaindustrie 1. 282 f.) und in Sorel (Frémy, Encycl. 5. 229). Ueber ähnliche Betriebsergebnisse berichtet F. Lüty (Ch. Ind. 1893. 122).

Von anderen Apparaten, um mässig konz. Säure zu erzielen, sind noch folgende zu nennen:

Der Apparat von Webb (E. P. Nr. 2343 v. 1891, D.R.P. Nr. 61752 v. 1891; Ch. Ind. 1892. 319) besteht aus Glasgefässen, welche treppenförmig angeordnet und mit Ueberläufen versehen, in einer Heizkammer stehen; L. Kessler, D.R.P. Nr. 69216 v. 1891 hat ebenfalls einen Apparat zur Konzentration von HSO_4 durch heisse Gase angegeben.

Der Apparat von Ch. Négrier (E. P. Nr. 4171 v. 1890; E. P. Nr. 14022 v. 1890; D.R.P. Nr. 61821 v. 1890; Ch. Ind. 1892. 319), bestehend aus treppenförmig angeordneten Porzellanschalen mit Ueberläufen, die auf gusseiserner Unterlage ruhen. Die letztere ist für jede Schaale vertieft und mit Asbest ausgefüttert. Die Erhitzung geschieht durch Unterfeuer von der tiefsten Stelle aus. Négrier's Apparat ist in England durch einen sehr ähnlichen von J. Levinstein, E. P. Nr. 19213 v. 1893, mit tieferen Gefässen ersetzt worden. Auch G. Siebert, D.R.P. Nr. 67863 v. 1892 nebst Zusatz Nr. 71586 v. 1893 empfiehlt einen Treppenapparat.

Konzentration in Platingefässen. Die Herstellung der höchst konz. Säure durch Eindampfen erfordert stets die Anwendung von Platinapparaten.

Die älteren Platinapparate sind beschrieben von Desmoutis und

Chapuis, Fr. Br. 16357 v. 1853; Chapuis, Fr. Br. 23159 v. 1855; Johnson and Matthey, Anfangs der 60er Jahre; Lunge, Sodaindustrie **1**. 487, 504; William Petrie, E. P. 1528 v. 1862; Kesslers, D. **1863**. 221. 85; Ph. Schwarzenberg in Bolley's Technologie 1869; Faure und Kessler, Fr. Br. 94816 v. 1872 mit Zusatz 1873; Sorel in Frémy's Encycl. **5**. 231.

Zu den neueren Platinapparaten sind zu rechnen diejenigen von Desmoutis, Quennessen und Lebrun (Fr. Br. 106965 v. 1875 mit Zusätzen 1876 und 1878, Platine à cloisons); Faure und Kessler (Fr. B. 111628 v. 1876 und Zusatz 1878), Kalbfleisch (Fr. Br. 119034 v. 1877; D.R.P. Nr. 1005 v. 1877), Johnson and Matthey (D.R.P. Nr. 10834 v. 1880) mit gewelltem Boden; Prentice mit einem Helm; Stroof (Ch. Ind. **1878**. 194), G. Delplace (D.R.P. Nr. 22159 v. 1882) mit vier Helmen (Ch. Ind. **1880**. 11; **1884**. 87), Heraeus in Hanau, innen vergoldet (Ch. Ind. **1891**. 470).

Die älteren Pt-Kessel hatten Wannenform von 85 cm Durchmesser und 72 cm Bodendurchmesser, waren oben zu einem Halse eingezogen und hatten bis hierher etwa 50 cm Höhe. Sie konnten bis zur Stelle der grössten Weite 180 l Säure aufnehmen. Der obere Rand des Halses von etwa 20 cm Weite trug den durch Flanschen befestigten Helm, durch welchen die abdestillirende verd. Säure in eine Kühlschlange aus Blei gelangte.

Die Speisung des Pt-Kessels (Alambic) mit Säure von 60° Bé. aus der letzten Eindampfpfanne geschah durch einen Heber, dessen Ausmündung beständig von

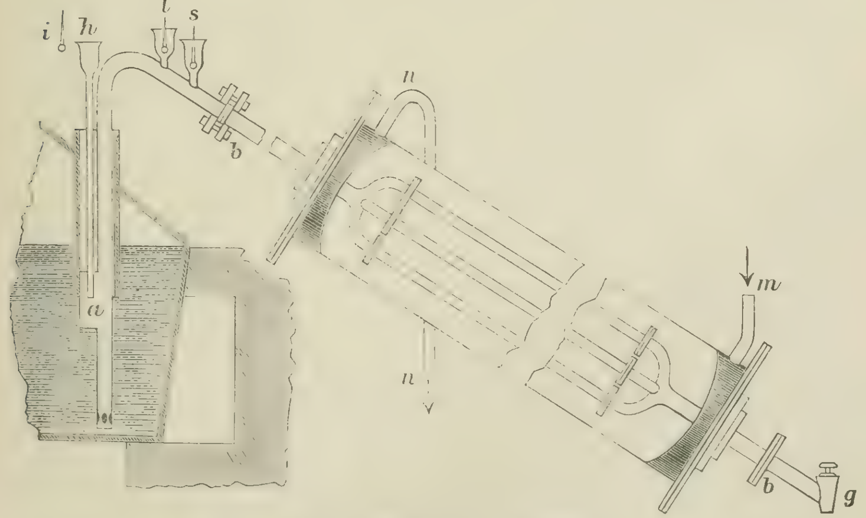


Fig. 49. Bréant'scher Heber mit Kühlapparat.

Säure in einem beweglichen Topf mit Ueberlauf umgeben war. Durch Senken des Topfes wurde der Heber in Thätigkeit gesetzt, durch Heben desselben aber zum Stillstand gebracht. Aus dem Ueberlauf floss die Säure früher in ein Trichterrohr, und durch dieses in den unteren Theil des Pt-Kessels. Später führte Desmoutis die Säure durch den Helm ein, wo sie auf eine durchlöcherte Platte gelangte und dadurch in feiner Vertheilung an den inneren Wänden des Kessels herabfloss.

Das Abziehen der konz. Säure geschieht gewöhnlich mittelst des Bréantschen Hebers, welcher mit einem Liebig'schen Kühler von etwa 4 m Länge verbunden ist (Fig. 49). Der kurze Schenkel *a* ist mit seinem weitesten Theile in ein

Rohr eingepasst, welches in die Decke des Platinkessels eingelöthet ist. Der lange Schenkel *b* des Hebers ist etwa 5 m lang und theilt sich innerhalb des 4 m langen Liebig'schen Kühlers in vier engere Röhren. Er mündet im Hahn *g*, welcher mindestens 50 cm unter dem Boden des Platinkessels liegen muss. Um den Heber in Gang zu setzen, schliesst man den Abflusshahn *g* und füllt den langen Schenkel durch den Trichter *s* mit Säure. Während dieser Operation entweicht die Luft durch *l*. Wenn man *s* und *l* durch Platinstöpsel schliesst und *g* öffnet, so wird die Säure in *a* gehoben, und der Heber beginnt zu arbeiten. Der kurze Arm *a* ist unten geschlossen und mit seitlichen Löchern versehen, um das Eindringen von Dampf zu verhüten. Er hat ausserdem die von R. Hasenclever angegebene Einrichtung (B. **1872**. 507), durch welche verhütet wird, dass der Kessel aus Versehen bis zu der vom Feuer berührten Stelle entleert werde: das beiderseits offene Röhrchen *ha* mündet in den weiten Theil *a* des kurzen Schenkels. Sowie die Säure bis *a* gesunken ist, so tritt Luft in den Heber und unterbricht den Abfluss. Will man den Kessel ganz entleeren, so schliesst man *h* durch den Stöpsel *i*. Das Kühlwasser tritt bei *m* ein und fliesst bei *n* ab.

Die Platinapparate dieser Art finden sich abgebildet in Lunge (Sodaindustrie **1**. 487) und Frémy's Encycl. **5**. 233.

Die Arbeit an einem Pt-Apparat ist entweder kontinuirlich oder intermittirend. Will man nur die gewöhnliche „englische" H_2SO_4 von 65.5° bis 66° Bé. (mit 92 bis 94 % H_2SO_4) darstellen, so kann man kontinuirlich arbeiten, indem man die der einfliessenden Säure entsprechende Menge Säure abzieht, so dass der Kessel immer gleich hoch gefüllt bleibt. Für diese Arbeit wählt man einen Helm, dessen Schenkel aufwärts gerichtet ist, damit die darin sich kondensirende Säure in den Kessel zurückfliesse. Um den Gang der Arbeit zu beurtheilen, beobachtet man die Stärke der überdestillirenden Säure, welche man auf 40 bis 45° Bé. hält. Dann hat die konz. Säure die gewünschte Stärke.

Will man aber stärkere Säure erzeugen, so muss man intermittirend arbeiten, um die konz. Säure nicht immer wieder durch die 60grädige Säure zu verd. Man wählt dazu einen Helm mit abwärts gehendem Schenkel und dampft eine Beschickung bis zur gewünschten Stärke ein, indem man die Stärken der überdestillirenden Säure beobachtet. Zeigt die letztere 48 bis 50° Bé., so hat die konz. Säure 95 bis 96 % H_2SO_4 (66° Bé.). Dampft man noch weiter ein, so erreicht die Säure bei etwa 98 % H_2SO_4 einen konstanten Sied. von 338° nach Marignac, und die überdestillirende Säure zeigt ebenfalls 66° Bé. Weiter kann man also durch Eindampfung nicht gehen. Diese Säure mit 98 bis höchstens 98,5% H_2SO_4 wird im Handel als reines Monohydrat bezeichnet.

Die neueren Pt-Apparate unterscheiden sich von den älteren wesentlich dadurch, dass man die einzudampfende Säureschicht flacher macht, und durch bessere Bearbeitung des Pt.

Die Konkurrenz der Glasgefässe zwang die Fabrikanten von Pt-Apparaten, dieselben leichter, billiger und leistungsfähiger herzustellen. Man lernte Pt mit Pt selbst zu löthen, während man dies früher nur mit Feingold that. Kleine Reparaturen in den französischen Fabriken wurden auch 1883 noch mit Au ausgeführt, indem man die betreffende Stelle des Pt in einer As freien Stichflamme von H und Luft zum Glühen brachte, mit etwas Borax berührte und dann darin das Ende eines Streifens Feingold von 3 mm Breite und 0,5 mm Dicke abschmolz.

Johnson, Matthey and Co. in London bauten schon seit 1862 ganz flache Kessel, die aber erst seit 1876 weitere Verbreitung fanden. Die Form dieser Kessel schloss sich der früheren Form an. Sie waren so eingemauert, dass nur der Boden von der Flamme getroffen wurde. Ein solcher Kessel, welcher nur 13 500 Mark kostete, hat 14 Jahre lang täglich 2000 kg Säure konz. Bei Anlage zweier solcher Kessel hinter einander (24 000 Mark) konnte man täglich 4500 bis 5000 kg, mit der dreifachen Anlage (35 000 Mark) aber 7500 bis 8000 kg Säure täglich gewinnen. Zugleich wurde der Bréant'sche Heber 1876 in die Form einer Kühlschlange gebracht (Abbildung in Lunge, 493). Dann wurde der Heber überhaupt beseitigt, und durch ein einfaches Abflussrohr mit Dampfauslass ersetzt.

Seit 1876 nahmen Johnson, Matthey and Co. das Patent von Prentice (Boden von Wellblech) und das System Delplace auf und

lieferten flache Apparate von rechteckiger oder langgestreckter Form mit abgerundeten Enden.

Die Prentice'schen Kessel mit einem Helm sind von Lunge (Sodaindustrie 1. 497) abgebildet und von Stroof (Ch. Ind. 1878. 194) beschrieben worden. Der eigentliche Konzentrationskessel stand in Verbindung mit zwei Vorwärmpfannen aus Pt, die mit Bleibedachung versehen waren, und offenen Bleipfannen von 23 qm Heizfläche. Der Hauptkessel war 0,9 m lang, 0,45 m breit und wog mit Zubehör 18 kg; die Vorwärmpfannen von Pt waren 1,25 m lang und 0,45 m breit und wogen je 9 bis 10 kg. Ein solcher Apparat lieferte in 24 Stdn. 6000 kg Säure von 1,843 SG. aus Kammersäure von 1,55 SG. mit 1300 bis 1350 kg Saarkohlen.

Der Delplace'sche Kessel mit vier Helmen, Fig. 50, besteht aus einem langen, flachen, an den Enden abgerundeten Körper *a* mit gewelltem Boden und

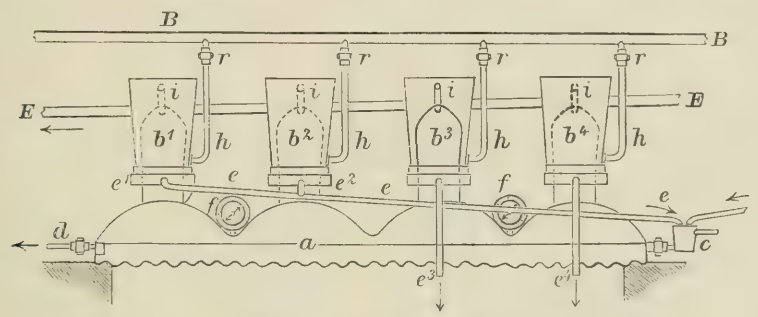


Fig. 50. Delplace'scher Kessel.

mehrfach gewölbter Decke. Auf jeder Wölbung steht ein Kondensationshelm, der mit einem Pb-Mantel zur Aufnahme des Kühlwassers umgeben ist. Das aus den Helmen herabfliessende Destillat dichtet diese Helme in den um die Ausgangsöffnungen angebrachten Säureverschlüssen ab, und wird durch seitlich angelöthete Röhrchen abgeleitet. In den Helm b^4, welcher dem Einlauf *c* am nächsten liegt, geht nur H_2O über, welches durch das Rohr e^4 abfliesst. Das Destillat im Helm b^3 ist schon schwache Säure, welche durch e^3 nach den Bleikammern zurückgeht. Unter den Helmen b^2 und b^1 ist die Konzentration der den Apparat durchfliessenden Säure bereits so weit vorgeschritten, dass dort hochgrädige Säure abdest., welche aus den Säureverschlüssen der Helme durch die Rohre e^2 und e^1 und *e* nach dem Einlauftrichter *c* zurückfliesst, und mit der Kammersäure wieder in den Kessel gelangt. Die konz. Säure verlässt den Apparat durch *d*. Zwei Pyrometer *f* dienen zur Kontrole der T. der Säure im Kessel. *B* ist das Zuleitungsrohr für Kühlwasser, welches durch *r* und *h* in den Raum zwischen Helm und Pb-Mantel tritt, und durch *i* und *E* abfliesst. In der Zeichnung sind die abwechselnd gestellten Scheidewände nicht angedeutet, welche man im unteren Theile des Apparates anbringen könnte, um den Weg der Säure zu verlängern.

Der Kessel steht unmittelbar über dem Feuer, am besten Gasfeuerung. Um in 24 Stdn. 10000 kg 66grädige Säure aus Kammersäure zu erzeugen, braucht Delplace zwei solcher Kessel als ein System mit zusammen 3,6 qm Platinblech, und verbraucht dazu 1500 bis 1600 kg Ruhrkohle.

Desmoutis, Quennessen und Lebrun in Paris bauten ebenfalls seit 1876 flache Kessel der älteren Form, aber mit vier konzentrischen Abtheilungen, die durch eine radiale Wand und abwechselnde Ueberläufe die am Rande einfliessende Säure zwangen, den peripheralen Weg mehrere Male zurückzulegen, um von dem mittleren Behälter durch eine die Wände durchsetzende Röhre nach aussen abzufliessen (Platine à cloisons).

Ein solcher Apparat von 80 cm Durchmesser mit Pt-Helm und 25 kg Ge-

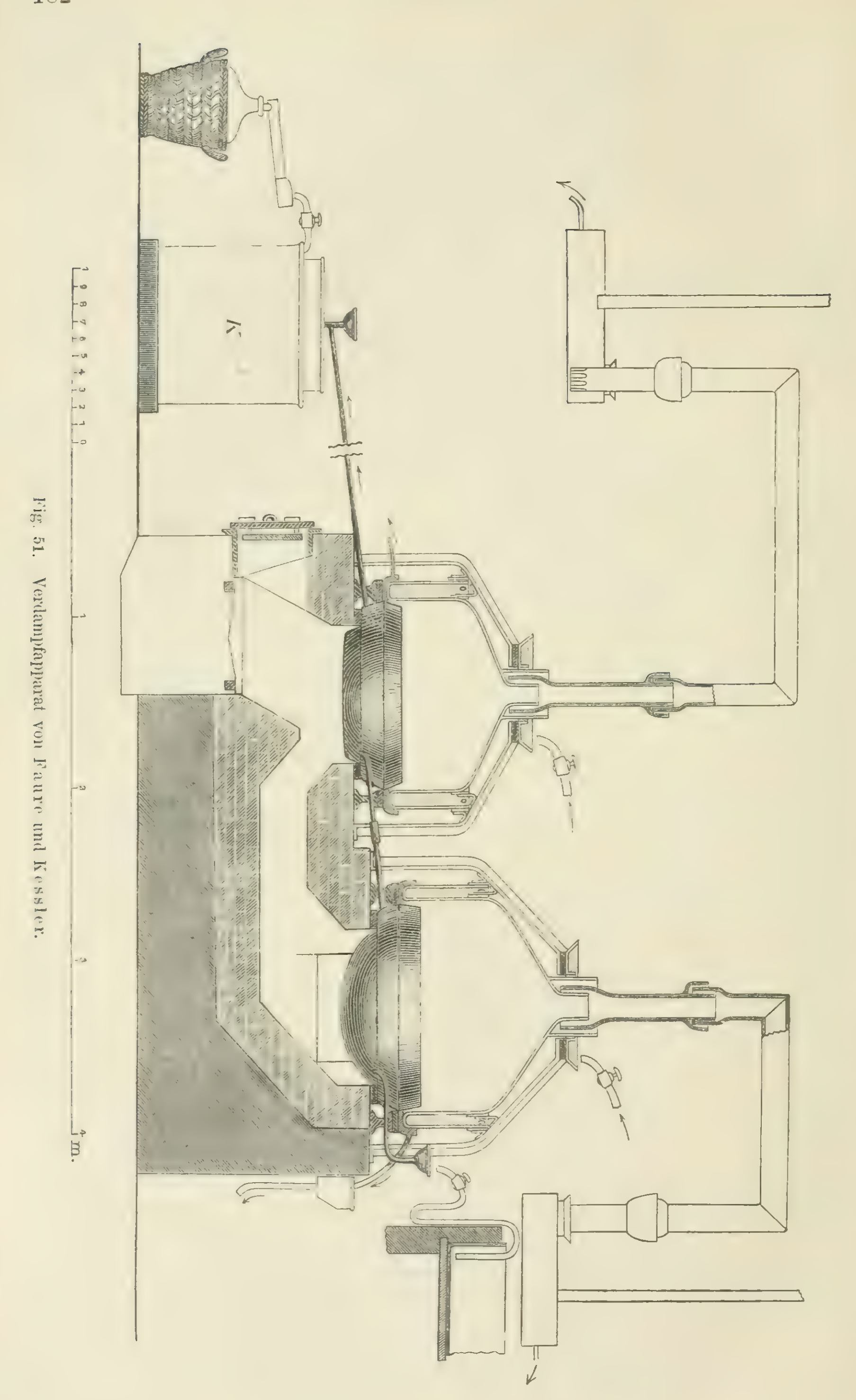


Fig. 51. Verdampfapparat von Faure und Kessler.

wicht kann täglich 4500 bis 4800 kg konz. Säure mit 16% Kohlen liefern. Verfasser fand aber in französischen Fabriken, dass derselbe viele Reparaturen erfordert. In La Madeleine brauchte man 15,8 kg beste Kohle, um 100 kg 66grädige Säure aus Kammersäure von 50° Bé. zu erzeugen. Lunge beschreibt diesen und noch einige andere Apparate (Sodaindustrie 1. 500).

Faure und Kessler in Clermont-Ferrand haben ein Verdampfsystem ausgearbeitet, welches von vielen Fabrikanten jedem anderen vorgezogen wird. Wenn dies System bis 1877 auch schon in 40 Fabriken benutzt wurde (Lunge, Sodaindustrie 1. 510), so stand seiner weiteren Verbreitung doch die hohe Patentgebühr im Wege, welche nach Lunge dem doppelten Werthe des Pt nahezu gleichkam. Dieser Hinderungsgrund dürfte aber seit 1890 durch den Ablauf der Patente weggefallen sein.

Das Faure und Kessler'sche System, Fig. 51, welches auch von James Muspratt and Sons in Liverpool benutzt wurde, besteht aus zwei Pt-Pfannen, die hinter einander angeordnet sind.

Die von As befreite Säure von 48 bis 51° Bé. wird in einer offenen Pb-Pfanne, bis auf 60 bis 62° Bé. eingedampft, gelangt dann in eine gedeckte Pb-Pfanne, in der sie auf 63° Bé. gebracht wird. Mit dieser Stärke fliesst sie in die erste grosse Pt-Schale von etwa 90 cm oberem Durchmesser und calottenförmigem Boden, in welcher sie auf 64 bis 64,5° Bé. eingedampft wird. Aus dieser Schale gelangt die Säure durch ein Ueberlaufrohr in die etwa 12 cm tiefer stehende kleinere Pt-Pfanne von etwa 75 cm Durchmesser mit flachem Boden, in welcher sie bis auf 65,9 bis 66,3° Bé. konz. wird. Das Ueberlaufrohr aus Pt ist mitunter mit einem Hahn versehen. Derselbe ist jedoch überflüssig. Die Verbindung beider Rohrenden wird am einfachsten durch eine Muffe mit Rechts- und Linksgewinde hergestellt.

Jede der Pfannen hängt in einem eisernen Ringe, so dass der ganze Boden dem Feuer ausgesetzt ist. Die Feuerung für beste Steinkohlen liegt unter der kleineren Pfanne, von wo aus auch die grössere Pfanne geheizt wird. Man kann aber auch jeder Pfanne eine eigene Feuerung geben und die Feuerkanäle vereinigt unter die Pb-Pfanne leiten, obgleich man es vorzieht, der Pb-Pfanne eine besondere Feuerung zu geben.

Jede der beiden Pt-Schalen hat einen erhöhten Rand und trägt dort eine ringförmige Rinne zur Aufnahme des Domes. Der Dom ist aus Pb und doppelwandig, um durch kaltes H_2O gekühlt zu werden. Früher machte man den Dom niedrig, 1876 aber 1,30 m hoch, seitdem nur etwa halb so hoch. Der Dom hängt in einem sechsbeinigen schmiedeisernen Gerüst, so dass sein unterer Rand in die Pt-Rinne hineinragt, ohne darin aufzuliegen. Die im Dom kondensirte und an der Innenwand herabfliessende Säure stellt in der Rinne einen hydraulischen Verschluss her. Für den Fall aber, dass der Pb-Dom sich senken sollte, ist sein unterer Rand flach ausgezackt, um der Säure selbst beim Aufliegen desselben den Durchgang von innen nach aussen zu gestatten. Die Rinne ist, um den dadurch entstehenden Druck aufzunehmen, durch einen schmiedeisernen Ring unterstützt.

Der Dom hat oben eine Oeffnung, welche von dem Ableitungsrohr für die nicht kondensirten Dämpfe unter hydraulischem Verschluss umklammert wird. Dieses Rohr mündet in einen flachen Kasten, an dessen Boden es mit seinem hoch krenelirten Rande aufsteht, so dass bei vermindertem Druck Luft eintreten kann.

Die in den Pb-Helmen kondensirte Säure wird aus den ringförmigen Rinnen beständig abgezogen. Die konz. Säure fliesst in einen eigenartig konstruirten bleiernen Kühler, Fig. 52 (Fr. Br. 111628 v. 1876).

Die heisse konz. Säure fliesst durch das Pt-Rohr kt mit einem Sicherheitstrichter für den Dampfauslass in eine Porzellanschale d, die in einem ganz mit Säure gefüllten Raume A steht, welcher eine Kühlschlange für Wasser in fünf Lagen und je vier Windungen enthält, steigt in der schon etwas abgekühlten Säure hoch und an den Rändern nieder in einen ringförmigen Raum B, der von innen und aussen durch H_2O gekühlt wird. Dazu steht der ganze Körper in einem weiteren Pb-Gefäss H, welches von p her Kühlwasser empfängt, das sich durch die Oeffnungen x vertheilt und bei q ausfliesst. Die abgekühlte Säure fliesst aus dem untersten Theil des mantelförmigen Raumes B durch g ab, z. B. sofort in Flaschen.

Mit einem solchen Kühler von 1 m Durchmesser und 1 m Höhe kann man täglich etwa 7000 bis 8000 kg Säure abkühlen.

Der Gang der Konzentration wird geleitet durch Beobachtung der Stärke der in den Helmen kondensirten Säure. Aus der grossen Pt-Schale wird nur Säure von 5 bis 10° Bé. abdest. In der kleinen Schale dagegen verdampft Säure verschiedener Stärke, je nach dem Grade, bis zu welchem man die Konzentration treibt. In Liverpool machte man folgende Beobachtungen:

Stärke der konz. Säure			Stärke der im Helm der kleinen Pfanne kondensirten Säure		Das Platin der kleinen Pfanne wurde
SG.	Twaddell	Baumé	Baumé	Twaddell	
1,837	167	65,9	30 bis 40	52 bis 76	kaum merklich angegriffen
1,840	168	66,0	40 bis 45	76 bis 90	schwach angegriffen
1,845	169	66,1	45 bis 50	90 bis 106	merklich angegriffen
1,850	170	66,3	55 bis 60	123 bis 142	stark angegriffen.

Die grosse Pfanne wog neu 5,289 kg und erforderte nach vierjährigem ununterbrochenem Betriebe noch keine Reparatur, und schien auch für längere Zeit noch keiner solchen zu bedürfen, da sie fast gar nicht angegriffen war. Die kleinere Pfanne wog neu 4,667 kg, ging zwei Jahre lang ohne Reparatur, hatte aber an Gewicht verloren, und zwar für je 1000 kg Säure von 1,84 SG. ½ g, für je 1000 kg Säure von 1,85 SG. 2 g Pt.

Der Apparat kann in 24 Stdn. 6000 kg Säure von 66° Bé. erzeugen, und verbraucht für 100 kg Säure 16 bis 18 kg Kohlen, ohne die etwaige Benutzung des Wasserdampfes für die Kammern zu rechnen.

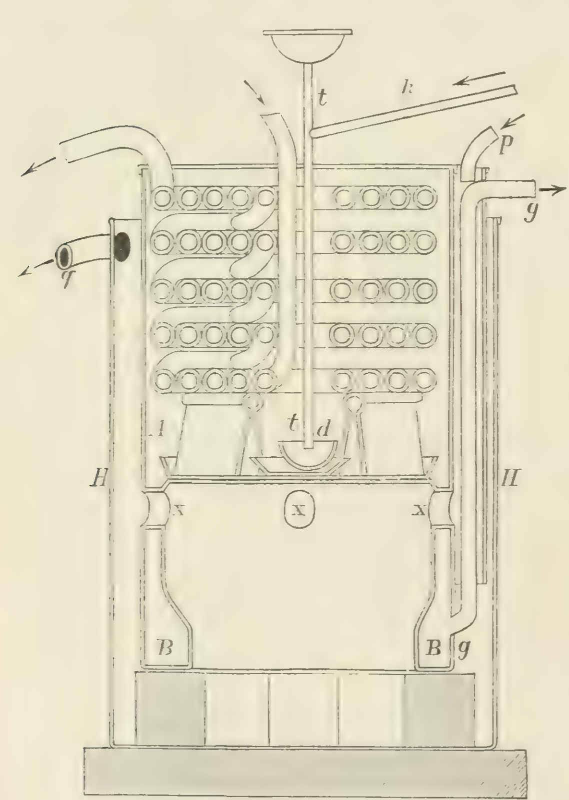


Fig. 52. Kühlapparat.

Seit Anfang der 80er Jahre ist man dazu übergegangen, die Rostfeuerung unter den Pt-Kesseln durch Gasfeuerung zu ersetzen, namentlich in allen Fällen, in denen es sich um Darstellung der höchst konz. Säure handelt, weil die Gasfeuerung eine sehr viel regelmässigere und intensivere Erhitzung ermöglicht. Das Heizgas kann irgend welchen Gaserzeugern entnommen werden, indessen haben sich die von G. Liegel in Stralsund gerade für diesen Zweck konstruirten Gaserzeuger und Heizanlagen besonders gut bewährt, so dass sie sehr weite Verbreitung gefunden haben.

Ueber Pt-Verluste, und Mittel, sie durch Einführung vergoldeter Gefässe zu vermeiden, hat Verfasser an anderer Stelle einige der vorhandenen Angaben zusammengestellt [1]). Man vergl. auch Ch. Ind. **1893.** 122.

Während der Konzentration der H_2SO_4 findet eine Art Selbstreinigung derselben statt, indem das in der verd. Säure gelöste Ferrisulfat sich in Form einer fleischfarbigen Kruste in den Pt-Gefässen abscheidet. Von Zeit zu Zeit muss diese Kruste durch Auswaschen mit H_2O entfernt werden. Unter dieser Krustenbildung leiden namentlich alle Pt-Apparate mit rechten Winkeln; am wenigsten die einfachschalenförmigen Pfannen von Faure und Kessler, in denen sich die Kruste beliebig ausdehnen kann.

Das Bleisulfat dagegen bleibt in der starken Säure gelöst, und daher enthält die englische H_2SO_4, welche gewöhnlich erst möglichst weit in Pb-Pfannen eingedampft wird (bis 63° Bé.), ehe sie in die Pt-Pfannen kommt, auch ziemlich viel davon. Tatlock (Ch. Ind. **1881.** 91) fand in einer englischen H_2SO_4 von 1,842 SG.:

H_2SO_4	99,78 %
$PbSO_4$	0,13 „
$CaSO_4$ und SO_2	Spur
	99,91 %

Beim Verdünnen der Säure mit H_2O scheidet sich das Bleisulfat als weisser Niederschlag aus.

Darstellung völlig reiner Schwefeläure. Nahezu reine H_2SO_4 kann man durch Abkühlung möglichst reiner konz. H_2SO_4 unter 0° und Krystallisation des Monohydrats erhalten (Hayes, D. **110.** 104; Lunge, Sodaindustrie **1.** 448; E. P. 96 v. 1883; Ch. Ind. **1884.** 86; Chem. Fabrik Griesheim, D.R.P. Nr. 24402 v. 1883).

Man kann dazu Säure von 98% H_2SO_4 benutzen, welche bei — 10° von selbst kryst., oder auch schwächere Säure von 93 bis 94% H_2SO_4, welche man bis auf einige Grade unter 0° abkühlt. Bringt man dann einige Monohydratkryst. hinein, so kryst. die grössere Menge des Monohydrats aus. Die Kryst. bilden farblose Prismen, welche durch Ausschleudern bei etwa 0° von der Muttersäure getrennt werden. Sie schmelzen bei + 10,5° und kommen als Säure von 99,5% H_2SO_4 in den Handel. Diese Säure fängt schon bei 40° an zu rauchen, indem sie sich in SO_3 und H_2O dissociirt. Durch Kochen geht sie in die bei 338° siedende Säure mit 98,5% H_2SO_4 über. In den Malétra'schen Werken zu Quevilly bei Rouen wird dies Verfahren in grossem Maassstabe ausgeführt (Ch. Ind. **1890.** 48). Durch nochmaliges Auskrystallisiren kann man eine noch reinere Säure herstellen.

Völlig reine H_2SO_4 ist nur durch fraktionirte Dest. technisch reiner Säure zu erhalten. Die in Verarbeitung genommene Säure darf selbstverständlich keine flüchtigen Verbindungen enthalten, also namentlich keine arsenige Säure und keine HFl. Ist erstere zugegen, so muss man sie

[1]) Handbuch der Schwefelsäurefabrikation (Stuttgart 1893) S. 271. Verfasser hat dabei irrthümlicher Weise das Verdienst um Einführung vergoldeter Pt-Gefässe den Firmen W. C. Heraeus und G. Siebert in Hanau zugeschrieben, während dasselbe nur der erstgenannten Firma gebührt.

durch vollständige Oxydation, z. B. mittelst Chromsäure, in nichtflüchtige Arsensäure überführen. F. Selmi (G. **10.** 40; B. **13.** 579; Ch. Ind. **1880.** 198) hat indessen gefunden, dass auch ein Theil der Arsensäure bei der Dest. mit übergeht. Die HFl lässt sich nach Nicklès durch 15stündiges Kochen der verd. Säure verjagen.

Die Dest. geschieht gewöhnlich in Glasretorten. Um das überaus heftige Stossen zu vermeiden, bringt man in jede Retorte Schnitzel von Pt-Blech oder Glasscherben, oder man leitet nach dem Vorschlage von Dittmar (Ch. N. 20. 258) einen langsamen Luftstrom durch die siedende Säure (Lunge, Sodaindustrie **1.** 14, 449).

Hat man reine H_2SO_4 durch Krystallisation oder Dest. erhalten, und zeigt dieselbe noch einen kleinen Gehalt an H_2O, so kann man durch Zufügung der entsprechenden Menge SO_3 reine H_2SO_4 darstellen. Dieselbe ist aber nur bei niedriger T. beständig.

Rauchende Schwefelsäure (Nordhäuser Vitriolöl).

Alle Sulfate, mit Ausnahme derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden, werden durch Glühen zersetzt, indem Oxyd zurückbleibt und SO_3 entweicht. Häufig zersetzt sich ein Theil des letzteren in SO_2 und O. Enthielt das angewandte Sulfat noch H_2O, so verbindet sich ein Theil des SO_3 mit demselben und bildet H_2SO_4. Kühlt man das Produkt der Dest. genügend ab, so erhält man ein Gemisch aus H_2SO_4 mit SO_3, welches zuweilen auch noch SO_2 gelöst enthält. Fängt man dieses Destillationsprodukt in H_2O auf, so erhält man H_2SO_4, fängt man es in starker H_2SO_4 auf, so erhält man die „rauchende Schwefelsäure".

Dies ist das Verfahren, nach welchem schon die alten arabischen Alchemisten H_2SO_4 dargestellt haben (Seite 125), und welches auch J. C. Bernhardt 1755 beschrieben hat.

Als Rohmaterial benutzt man, seiner Billigkeit wegen, den Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7$ aq, welcher beim Erhitzen zuerst in basisches Ferrisulfat übergeht und dann SO_3 abgibt: $2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$; $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$.

Nach diesem Verfahren wurde schon im 16. Jahrh. rauchende Schwefelsäure in Böhmen, Sachsen und am Harz dargestellt. Die Pilsener S-Werke wurden schon 1526 erwähnt. Die Hauptverkaufsstelle war Nordhausen am Harz, und daher wurde diese Säure im Handel als „Nordhäuser Vitriolöl" bezeichnet. Während des 17. und 18. Jahrh. zog sich die Fabrikation wegen des billigeren Rohmaterials und Brennstoffes immer mehr nach Böhmen, wo sie seit 1792 durch Johann David Starck aufgenommen, und später durch seinen Sohn nahezu monopolisirt wurde.

Gewinnung aus Vitriolschiefer. Im nordwestlichen Böhmen findet sich in der silurischen Formation auf dem Urthonschiefer ein weicherer Schiefer mit bis zu 30% eingesprengtem Schwefelkies, welcher an der Luft leicht verwittert, wobei der Schwefelkies in Ferrosulfat, ja nach längerer Zeit sogar in Ferrisulfat übergeht. Anthon theilte 1842 folgende Analysen böhmischer Vitriolschiefer mit (nach Lunge, Sodaindustrie **1.** 589):

	Von Weissgrün I.	Von Weissgrün II.	Von Darova	Von Hromič	Von Briza
Spezifisches Gewicht	2,76	3,15	2,67	2,56	2,85
a) Lösl. in H_2O:					
Calcium-Magnesium-Ferrosulfat	1,20	2,80	1,00	1,60	0,80
b) Unlösl. in H_2O:					
Schwefeleisen	12,37	31,53	14,50	11,58	14,33
Eisenoxyd	0,76	2,17	2,42	0,16	0,64
Thonerde	3,50	2,40	2,80	1,20	1,30
Kieselsäure	74,90	55,96	71,21	75,70	73,40
Kohlenstoff	6,09	4,99	6,84	8,40	8,80
CaO, Cu, Se, As_2O_3 und Verlust	1,18	0,15	1,23	1,36	0,73

Am besten sind die beiden letzten Sorten, welche den Pyrit kaum sichtbar fein eingesprengt enthalten und beim Verwittern zu Pulver zerfallen. Das Verwittern dauert etwa 3 Jahre. Durch Auslaugen auf den Halden erhält man in den Sammelkanälen eine braune Lauge von 18 bis 23° Bé. Diese Lauge wird in ausgemauerten Pfannen mit Oberfeuer bis auf 40° Bé. eingedampft. Der klare Theil der Lauge wird dann in schmiedeisernen Kesseln bis zur Syrupdicke weiter eingedampft, während man bei etwa 50° Bé. Kryst. von Ferrosulfat ausfischt. Diese dicke Lauge lässt man auf Steinfliesen laufen, wo sie zu dem „rohen Vitriolstein“ oder „Rohstein“ erstarrt.

Der Vitriolstein ist gelblichgrün und enthält Ferrisulfat nebst etwas Ferrosulfat, Calcium-, Magnesium- und Thonerdesulfat. F. Stolba theilt D. **259**. 55 folgende Analyse des Vitriolsteins von Kasnau bei Pilsen mit:

Ferrisulfat	50,17 %,
Ferrosulfat	1,35 „
Aluminiumsulfat	11,94 „
Magnesiumsulfat	1,17 „
Calciumsulfat	0,33 „
Kupfersulfat	0,20 „
Kaliumsulfat	0,13 „
Natriumsulfat	0,11 „
H_2SO_4	1,49 „
Mn, As, P_2O_5	Spur
SiO_2	9,10 „
H_2O	33,30 „
	99,29 %.

Aus 15 bis 20 t Vitriolschiefer erhält man 1 t Rohstein.

Der Rohstein wird zunächst im Röstofen bei schwachem Feuer calcinirt, um ihn zu entwässern und um das Fe möglichst vollständig in Ferrisulfat überzuführen. Denn nur dieses gibt seinen Gehalt an S in Form von SO_3 ab, während das Ferrosulfat die Hälfte seines S in Form von SO_2 abgibt. Das Aluminiumsulfat zersetzt sich überhaupt erst in einer T., in welcher das SO_3 sich in SO_2 und O dissociirt.

Der calcinirte Rohstein wird in Retorten aus feuerfestem Thon der trockenen Dest. unterworfen. Diese Retorten sind etwa 80 cm lang, etwas konisch mit 20 cm mittlerem Durchmesser. Jede Retorte kann 1 bis 3 kg calcinirten Rohstein aufnehmen. Sie liegen in sogenannten Galeerenöfen zu drei bis vier Reihen über einander; in jeder Reihe etwa 34 Retorten neben einander. Die Retorten sind im Feuerkanal so angeordnet, dass die einander gegenüberliegenden sich nahezu mit den Böden berühren. Nur die oberste Reihe wird mitunter durch lange, quer durch den Ofen gehende Retorten gebildet. Die unteren Retorten liegen etwas geneigt und treten mit den Hälsen aus dem Ofen hervor.

Sobald man nach 3- bis 4stündigem langsamem Anheizen weisse Nebel aus den Retortenhälsen kommen sieht, befestigt man an denselben flaschenförmige Vorlagen aus Steinzeug und dichtet mit Thon. Jede Vorlage ist entweder mit etwa 300 g H_2O oder mit 190 ccm englischer H_2SO_4 beschickt zur besseren Absorption der Dämpfe. Dann steigert man die T. auf helle Rothglut. Nach 24 bis 36 Stdn. hört die Säureentwickelung auf. Dieselben Vorlagen werden 3 bis 4mal vor neue Retorten gelegt, bis die kondensirte rauchende H_2SO_4 79 bis 80 Bé. zeigt.

Aus 100 kg calcinirtem Rohstein erhält man etwa 45 bis 50 kg rauchende H_2SO_4. Für 100 kg der letzteren verbraucht man etwa 2000 kg Braunkohlen.

In den Retorten verbleiben für je 100 kg rauchende H_2SO_4 etwa 125 kg Eisenoxyd (Caput mortuum, Colcothar) zurück. Nach Stolba enthielt das Kasnauer:

Fe_2O_3	74,62 %
Al_2O_3	12,53 „
MgO	3,23 „
CaO	0,82 „
CuO	0,20 „
SO_3	5,17 „
SiO_2	1,17 „
H_2O	1,30 „
	99,04 %.

Dasselbe wird als Anstrichfarbe benutzt, und kann durch Calcination mit Kochsalz in geschlossenen Gefässen in etwa 60 verschiedenen Farbetönen von Blutroth bis Havannabraun hergestellt werden. Einen gelben Ton erhält man bei 2 % Salzzusatz nach einstündigem Glühen und langsamem Abkühlen in verschlossenem Raume, den braunen bei 4 % Salzzusatz, den violetten bei 6 % Salzzusatz nach sechsstündigem, allmählich verstärktem Glühen und rascher Abkühlung (Lunge, Sodaindustrie 1. 592).

Statt des Rohsteins benutzt man auch zuweilen Pyritabbrände, die man mit H_2SO_4 behandelt. In solchem Falle verwendet man das in den Retorten zurückbleibende Eisenoxyd immer wieder von Neuem.

Die Firma Starck besass 1873 nach Lunge zu Bras, Kasnau, Bykov und Davidsthal 12 Oleumhütten mit zusammen 120 Oefen, und erzeugte 60 000 Wiener Centner Oleum im Werthe von 4,5 Millionen Gulden. Dieselbe Firma, J. D. Starck in Ischemin, beschreibt in ihrem Engl. Pat. 12 028 v. 1889 noch einige Verbesserungen in der Fabrikation von rauchender H_2SO_4.

Gewinnung aus Natriumbisulfat. Das bei der Zersetzung von Natronsalpeter mit H_2SO_4 zurückbleibende saure Sulfat (Nitre-Cake, Sulfate de nitrate) ist ein Gemenge von Natriumbisulfat, $HNaSO_4$, mit mehr oder weniger freier H_2SO_4. Wenn man dasselbe schmilzt, so gibt es H_2SO_4 und H_2O ab und geht in Natriumpyrosulfat über:

$$2\,HNaSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O.$$

Bei stärkerem Erhitzen spaltet sich das letztere bei etwa 600° in SO_3 und normales Natriumsulfat:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3.$$

Wenn man das SO_3 in H_2SO_4 auffängt, so erhält man rauchende H_2SO_4.

In so hoher T. entsteht neben SO_3 aber immer auch etwas SO_2 durch Dissociation.

Wolters fand, dass die Zersetzung des Natriumpyrosulfats schon erheblich unter Rothglut stattfindet, wenn man es in geschmolzenem Zustande mit Magnesiumsulfat mischt, weil dann ein Doppelsalz $Na_2SO_4 + MgSO_4$ entsteht. Durch wenig stärkeres Erhitzen entweicht das überschüssige SO_3. Das zurückbleibende Doppelsalz wird durch Behandlung mit H_2O zerlegt und wieder benutzt. Dieselbe Reaktion findet auch mit saurem Kaliumsulfat und solchen Sulfaten statt, die mit 7 aq. kryst. Einfacher jedoch ist die Behandlung des Rückstandes mit H_2SO_4, wobei sich wieder Bisulfat bildet, welches in schwacher Hitze H_2O und später SO_3 abgibt.

Die rauchende Schwefelsäure ist eine hellbraune, dickflüss., öllähnliche Flüss., vom SG. 1,86 bis 1,90, und ist eine Auflösung wechselnder Mengen SO_3 in H_2SO_4, welche an der Luft schwach raucht, indem SO_3 abdünstet und mit der Feuchtigkeit der Luft Nebel von H_2SO_4 bildet. Wenn man dieselbe auf 0° abkühlt, so setzen sich aus ihr Kryst. ab von der Zusammensetzung $H_2S_2O_7$. Man nennt diese Verbindung Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure: $2\,H_2SO_4 - H_2O = H_2S_2O_7$.

Diese Verbindung schmilzt bei 35°, indem sie sich in SO_3 und H_2SO_4 zersetzt. Man kann daher die rauchende Schwefelsäure bei niedriger T. auch als eine Auflösung von Pyroschwefelsäure in H_2SO_4

betrachten, bei höherer T. aber nicht mehr, sondern nur als eine Auflösung von SO_3 in H_2SO_4.

Da SO_3 bereits bei 20° schmilzt und bei 35° siedet, H_2SO_4 aber erst bei 338°, so kann man das erstere aus der rauchenden Schwefelsäure abdest.

Tabellen über den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure sind durch Fürstenau (Ch. Z. **1880**. 18; Ch. Ind. **1880**. 30), Cl. A. Winkler (Ch. Ind. **1880**. 197) und Gnehm aufgestellt worden.

Die Untersuchung der rauchenden Schwefelsäure ist deshalb schwierig, weil SO_3 schon bei gewöhnlicher T. flüchtig ist, weil es sehr lebhaft H_2O anzieht und, in H_2O gebracht, sich mit Heftigkeit damit verbindet. Man muss deshalb beim Musterziehen und Abwägen desselben besondere Vorsichtsmassregeln beobachten.

Cl. A. Winkler (Ch. Ind. **1880**. 194) wägt das Muster in einem dünnwandigen Fläschchen mit Glasstopfen ab und giesst dasselbe in kaltes H_2O. Andere Wägungsmethoden sind in der Ch. Z. **1880**. 569, 600, Ch. Ind. **1880**. 332 beschrieben. Lunge (Taschenbuch **1883**. 119; **1892**. 149) benutzt eine Pipette mit kapillarem Röhrchen, oder eine Pipette, welche am oberen Ende durch einen Glashahn geschlossen werden kann, wie sie von Winkler angegeben worden ist. Die Abwägung geschieht in der Pipette in horizontaler Lage, wobei man an der kapillaren Oeffnung keinen merkbaren Verlust durch Verdunstung erleidet. Das Muster wird dann in eine grosse Menge H_2O gebracht und mit Normal-Natronlauge und Methylorange titrirt. Der Gehalt an SO_2 ergibt sich durch Titration mit J-Lsg.

Schwefelsäureanhydrid.

Als Mittelglied zwischen der rauchenden Schwefelsäure und dem SO_3 ist das feste Vitriolöl zu erwähnen. Dasselbe ist Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$, welche aus dem Nordhäuser Vitriolöl durch Abkühlen auf 0° auskryst. Das feste Vitriolöl wird erhalten, indem man 1 Mol. SO_3 in 1 Mol. H_2SO_4 auflöst: $H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$.

SO_3 wird erhalten durch Erhitzung der rauchenden Schwefelsäure, oder direkt durch Erhitzung des vollkommen entwässerten Ferrisulfats oder des Natriumpyrosulfats, oder bequemer durch Erhitzung der Wolters'schen Mischung aus dem letztgenannten Salze mit Magnesiumsulfat, oder endlich durch Synthese aus SO_2 und O nach dem Verfahren von Winkler.

Winkler (D. 1875, **218**. 128) leitet das Gasgemisch von SO_2 und O aus irgend einer Quelle über gelinde rothglühenden platinirten Asbest, wodurch die Bildung von SO_3 bewirkt wird.

Der platinirte Asbest wird dargestellt, indem man lose gefilzten Asbest mit einer konz. Lsg. von Platinchlorid durchfeuchtet, denselben nach dem Trocknen rasch in Salmiaklsg. eintaucht und nach dem Trocknen glüht. Der dadurch erhaltene platinirte Asbest ist von weicher, wolliger Beschaffenheit und enthält 8 bis 8,5 % Pt. Für den Grossbetrieb genügen schon 100 kg platinirter Asbest, welcher von der Scheideanstalt in Frankfurt a. M. geliefert wird.

Das Gasgemisch von SO_2 und O wird erhalten, indem man konz. H_2SO_4 in mit Quarzstücken gefüllten thönernen Retorten durch starkes Glühen in SO_2, O und H_2O zerlegt und den Wasserdampf durch konz. H_2SO_4 absorbirt. Dadurch verd. sich dieselbe bis auf 20° Bé. und hält auch etwas SO_2 in Lsg. Die trockenen Gase streichen durch Porzellanröhren, die innen glasirt und mit platinirtem Asbest locker ausgefüllt sind. Das schon bei kaum sichtbarer Rothglut sich bildende SO_3 wird durch glasirte Thonröhren zur Kondensation in eine Bleikammer geleitet, oder kann zur Darstellung rauchender H_2SO_4 dienen. Wegen ausführlicherer Angaben vergl. Cl. A. Winkler (D. **223**. 409); G. Lunge (Sodaindustrie **1**. 596); Sorel (Frémy, Encycl. **5**. 272).

Da schon in den Pyrit- und Zinkblende-Röstöfen kleine Mengen Schwefelsäureanhydrid in Folge der Wirkung des glühenden Eisenoxyds sich bilden, so liegt der Gedanke nahe, diesen Bildungsprozess fortzusetzen und zu verstärken durch Anwendung einer kräftiger wirkenden Kontaktsubstanz, nämlich des platinirten Asbests. Nur hat man dabei zu beachten, dass mit zunehmender Verdünnung des Gasgemisches (SO_2 und O) mit inerten Gasen (N) die Kontaktwirkung abnimmt. Winkler fand, dass von 100 Gewichtstheilen schwefliger Säure, welche er in verschiedenen Verdünnungsgraden über eine gelinde glühende Schicht platinirten Asbests von 30 cm Länge und 12 mm Dicke leitete, folgende Mengen in SO_4 übergeführt wurden:

1. Gemisch aus reiner SO_2 und reinem O . . . . 73,3 %
2. Gemisch aus reiner SO_2 und Luft . . . . 47,4 „
3. Verbrennungsgas von S in Luft mit 4 Vol.-% SO_2 . . . . 11,5 „

Die unvollständige Ueberführung der Röstgase in Anhydrid bedingt aber keinen Verlust, da man den unveränderten Gasrest in die H_2SO_4-Kammern leiten kann.

Diese partielle Gewinnungsmethode eignet sich besser für den Grossbetrieb, als jene durch Zersetzung von H_2SO_4, weil die Retorten, in denen die Zersetzung vorgenommen wird, seien sie aus feuerfestem Thon, aus Pt oder Gusseisen, sehr starker Abnutzung ausgesetzt sind.

Durch das Winkler'sche Verfahren wurde das Monopol der Firma J. D. Starck in Böhmen gebrochen. 1877 lieferte diese Firma eine feste Säure mit 40 bis 50 % SO_3, die fast reine Pyroschwefelsäure war; 1878 auch reines Anhydrid in zugelötheten Weissblechbüchsen (Lunge, Sodaindustrie **1**. 595).

Die Rhenania in Stolberg bei Aachen fabrizirt nach Ost (Lehrb. Techn. Chemie 1890. 58) grosse Mengen Anhydrid von 98 % SO_3, welche in verlötheten Blechkisten von 50 kg Inhalt in den Handel kommen. 1 kg kostet 0,85 Mark oder weniger.

Auch in Oberschlesien wird neuerdings SO_3 fabrizirt.

Aus England kam nach Lunge 1878 Pyroschwefelsäure zu 1,90 Mark das Kilo in den Handel in eisernen Trommeln zu 50 kg Inhalt.

Das reine Anhydrid SO_3 ist bei gewöhnlicher T. eine farblose Flüss., die unterhalb + 16° zu asbestähnlichen, verfilzten Nadeln erstarrt, und bei 46 bis 47° siedet. Sein Vol.-Gew. in Gasform ist 80, oder 2,76 auf Luft bezogen; 1 Mol. ist also = 1 Vol., während sonst bei Gasen 1 Mol. = 2 Vol. ist. Da SO_3 in starker Glühhitze zu SO_2 und O dissociirt, so nimmt man an, dass sein Dampf aus 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O besteht (vergl. R. Weber, P. A. **127**. 543; **130**. 329; **159**. 313).

Abänderungen in der Schwefelsäure-Fabrikation sind sowohl in den Verfahrungsweisen als auch in den Apparaten vorgeschlagen worden. Man ist aber immer wieder zum alten Verfahren und zu den dabei benutzten Apparaten zurückgekehrt. Nur der Lunge und Rohrmann'sche Plattenthurm mag an dieser Stelle erwähnt werden.

Die Patentliteratur weist eine Unzahl Erfindungen auf, welche bezwecken, H_2SO_4 billiger als nach den beschriebenen üblichen Methoden darzustellen. Sie haben das gemeinsame Merkmal, dass sie diesen Zweck nicht erreichen. Häufig wird dieselbe Erfindung von Späteren nochmals patentirt, trotzdem bereits frühere Versuche ihre Unbrauchbarkeit bewiesen haben. Die meisten Erfinder gehen darauf aus, H_2SO_4 aus billigerem Rohmaterial in kleineren und billigeren Apparaten und in kleinerer Menge darzustellen. Die Fabrikation der H_2SO_4 ist und bleibt aber ein Gegenstand der chemischen Grossindustrie. Nur mit grossem Anlagekapital, und wenn man sie in grossen Mengen darstellt, kann sie billig erzeugt werden, und zwar so billig, dass die Konkurrenz jedes Kleinbetriebes erdrückt wird.

Eigenschaften. Reine Schwefelsäure H_2SO_4, früher Schwefelsäuremonohydrat genannt, ist eine wasserhelle, ölartige Flüss. von folgenden Dichten nach Marignac: bei 0° 1,854 (oder

1,857 nach Kolb); bei 12° 1,842; bei 24° 1,834. Sie erstarrt in niedriger T. zu einer Krystallmasse, welche bei 10,5° schmilzt. Die Säure bleibt indessen auch unter dieser T. noch flüss. (Erstarrungsverzug), bis man einen schon gebildeten Kryst. hineinbringt, worauf sie rasch erstarrt.

Sie raucht bei gewöhnlicher T. nicht, wohl aber bei Erwärmen auf 30 bis 40°, indem dann schon die Dissociation zu SO_3 und H_2O anfängt. Beim weiteren Erhitzen beginnt bei 290° ein Gemisch aus H_2O-haltiger H_2SO_4, SO_3 und H_2O abzudest. Die Säure siedet nach Pfaundler bei 317°, nach Rammelsberg bei 325°, nach Marignac bei 338°. Dieser Sied. hält sich bei gewöhnlichem Druck konstant, und es verbleibt eine Säure mit etwa 98,5 % H_2SO_4, die unverändert überdest.

Reine Schwefelsäure H_2SO_4 hat folgende Zusammensetzung:

Schwefel	32	32,653 %
Sauerstoff . . .	64	65,306 „
Wasserstoff . . .	2	2,041 „
H_2SO_4 =	98	100,000 %

oder:

Anhydrid, SO_3 . .	80	81,63 %
Wasser, H_2O . .	18	18,37 „
H_2SO_4 =	98	100,00 %

kommt aber in der Technik nur H_2O-haltig vor.

Die H_2SO_4 ist bei gewöhnlicher T. die stärkste bekannte Säure. In der Glühhitze weicht sie aber der Kieselsäure, der Phosphorsäure und der Borsäure. Sie lässt sich in jedem Verhältniss mit H_2O mischen, aber es findet dabei unter lebhafter Wärmeentwickelung eine Kontraktion des Vol. statt, indem sich mehrere Hydrate bilden.

Der Gehalt solcher wässerigen Lsgn. von H_2SO_4 an letzterer wird mittelst der Aräometer angenähert ermittelt.

In Deutschland, Frankreich und Oesterreich benutzt man Aräometer nach Baumé. Leider zeigen dieselben aber keine übereinstimmende Eintheilung. R. Hasenclever gibt (Hofmann's Ber. 1875. 1. 181) eine Tabelle über die grossen Abweichungen der von verschiedenen Fabriken benutzten Aräometer (auch in Lunge, Sodaindustrie 1. 25). Es scheint jedoch, als ob das sogen. „rationelle" Baumé'sche Aräometer von Jules Kolb (Bull. Soc. ind. Mulhouse v. 28. Febr. 1872. 209, 238) immer allgemeinere Anwendung finde, und daher soll hier nur dieses besprochen werden. In ihm wird die Beziehung zwischen den Graden Baumé n und der Dichte d ausgedrückt durch die Formel:

$$d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}$$

Die Herleitung dieser Formel hat A. W. v. Hofmann in seinem Bericht 1875. 1. 180 gegeben (auch in Lunge, Sodaindustrie 1. 15).

In Amerika hat man sich nach G. Lunge (Z. ang. Ch. **1890**. 132) in den letzten Jahren dahin geeinigt, eine neue Baumé-Skala einzuführen, welche von der europäischen ganz und gar abweicht.

In England hat man sich von der Verwirrung der verschiedenen kontinentalen Baumé-Skalen glücklich frei gehalten. Man benutzt dort die Aräometer nach Twaddell, welche entweder die SG. oder Grade Twaddell anzeigen. Bei Flüss., welche schwerer als H_2O sind, erhält man die Grade Twaddell n, indem man von der Zahl, welche das SG. d ausdrückt, die Einheit fortnimmt, und die zweistellige Mantisse verdoppelt. So ist z. B. SG. 1,22 = 44° Tw. oder allgemein:

$$n = (d - 1)\,200$$

$$d = \frac{n}{200} + 1$$

Folgende Tabelle enthält die Grade Baumé der „rationellen" Skala, die Grade Twaddell und die SG.

Vergleichung der Baumé-Grade mit Twaddell-Graden und mit dem spezifischen Gewicht.

B.	Tw.	SG.	B.	Tw.	SG.	B.	Tw.	SG.	B.	Tw.	SG.	B.	Tw.	SG.
0,0	0	1,000	8,7	13	1,065	16,6		1.131	23,7		1.197	30.2	53	1.265
0.1		1.001	8.8		1.066	16.8		1.132	23,8		1.198	30.3		1.266
0,3		1.002	9.0		1.067	16.9		1.133	23.9		1.199	30,4		1.267
0.4		1,003	9,1		1.068	17.0		1.134	24.0	40	1.200	30.5		1,269
0,6		1,004	9,2		1.069	17.1	27	1.135	24.1		1.201	30.6	54	1.270
0,7	1	1.005	9,4	14	1.070	17.2		1.136	24.2		1.202	30,7		1,271
0.9		1.006	9,5		1.071	17.4		1.137	24.3		1.203	30.8		1,272
1.0		1.007	9,6		1.072	17,5		1.138	24.4		1.204	30.9		1.273
1.1		1.008	9.7		1.073	17.6		1.139	24.5	41	1.205	31.0		1,274
1,3		1.009	9.9		1.074	17.7	28	1.140	24.6		1.206	31.1	55	1.275
1,4	2	1.010	10.0	15	1.075	17.9		1.141	24,7		1.207	31.2		1.276
1.5		1.011	10,1		1.076	18.0		1.142	24.8		1.208	31.3		1.277
1,7		1.012	10,2		1.077	18.1		1.143	24,9		1.209	31.4		1,278
1.8		1.013	10,4		1.078	18.2		1.144	25.0	42	1.210	31,5	56	1,280
1,9		1.013	10.5		1.079	18.3	29	1.145	25.1		1.211	31.6		1,281
2,0		1.014	10.6	16	1.080	18.4		1.146	25.2		1.212	31 7		1,282
2,1	3	1,015	10.7		1.081	18.5		1.147	25.3		1.213	31.8		1,283
2.2		1.016	10.9		1.082	18.6		1.148	25.4		1.214	31.9		1.284
2.4		1.017	11.0		1.083	18.7		1.149	25.5	43	1.215	32.0	57	1.285
2,5		1.018	11.1		1.084	18.8	30	1.150	25.6		1.216	32.1		1.286
2.6		1.019	11.2	17	1.085	18.9		1.151	25.7		1.217	32.2		1.287
2,7	4	1.020	11.4		1.086	19.0		1.152	25.8		1.218	32.3		1.289
2.9		1,021	11.5		1.087	19.1		1.153	25,9		1.219	32.4	58	1.290
3,0		1,022	11.6		1,088	19,2		1.154	26.0	44	1.220	32.5		1.291
3,1		1.023	11.7		1.089	19,3	31	1.155	26.1		1.221	32.6		1.292
3,3		1.024	11.9	18	1.090	19,4		1,156	26.2		1.222	32.7		1.293
3,4	5	1.025	12,0		1.091	19.5		1.157	26.3		1.223	32,8	59	1.295
3,5		1.026	12.1		1.092	19,6		1.158	26.4		1,224	32,9		1,296
3,7		1,027	12.2		1.093	19,7		1.159	26.4	45	1.225	33.0		1,297
3,8		1,028	12.3		1.094	19.8	32	1.160	26.5		1,226	33,1		1,298
4,0		1,029	12.4	19	1.095	19.9		1.161	26.6		1.227	33.2		1,299
4,1	6	1,030	12.5		1.096	20,0		1.162	26,7		1,228	33.3	60	1.300
4,2		1,031	12,7		1.097	20,1		1.163	26.8		1.229	33,4		1,301
4,4		1,032	12.8		1.098	20,2		1,164	26.9	46	1.230	33.5		1,303
4,5		1,033	12.9		1.099	20.3	33	1.165	27.0		1,231	33.6		1.304
4,6		1.034	13.0	20	1.100	20.4		1.166	27.1		1.232	33.7	61	1.305
4,7	7	1,035	13.1		1.101	20,5		1.167	27,2		1.233	33.8		1.306
4,9		1.036	13.2		1.102	20.7		1.168	27.3		1.234	33.9		1.307
5,0		1.037	13.4		1.103	20.8		1.169	27.4	47	1.235	34.0		1.308
5.1		1.038	13.5		1.104	20.9	34	1.170	27.5		1.236	34,1		1.309
5,2		1.039	13.6	21	1.105	21.0		1.171	27,6		1.237	34,2	62	1,310
5,4	8	1.040	13,7		1.106	21.1		1.172	27.7		1.238	34,3		1.312
5,5		1.041	13,9		1.107	21,2		1.173	27.8		1.239	34,4		1.313
5,6		1.042	14.0		1.108	21,3		1.174	27.9	48	1.240	34.5		1.314
5,7		1.043	14.1		1.109	21.4	35	1.175	28.0		1.241	34,6	63	1.315
5,9		1.044	14.2	22	1.110	21.5		1.176	28,1		1.242	34.7		1.316
6,0	9	1,045	14.4		1.111	21,7		1.177	28,2		1.243	34.8		1.318
6,1		1,046	14.5		1.112	21,8		1,178	28.3		1.244	34,9		1.319
6,3		1.047	14.6		1.113	21.9		1.179	28.4	49	1.245	35.0	64	1,320
6.4		1.048	14.7		1.114	22,0	36	1.180	28,5		1.247	35,1		1,321
6.5		1,049	14.9	23	1.115	22.1		1.181	28,6		1.248	35.2		1,322
6,7	10	1.050	15.0		1.116	22.2		1.182	28.7		1.249	35.3		1.324
6.8		1.051	15.1		1.117	22.3		1.183	28.8	50	1.250	35.4	65	1,325
7,0		1.052	15.2		1.118	22.4		1.184	28.9		1.251	35.5		1.326
7,1		1,053	15.3		1.119	22.5	37	1.185	29.0		1.252	35.6		1.327
7,2		1,054	15.4	24	1.120	22.6		1.186	29.1		1.253	35.7		1.328
7,4	11	1,055	15.5		1.121	22.7		1.187	29,2		1.254	35.8	66	1.330
7,5		1,056	15.7		1.122	22.8		1,188	29.3	51	1.255	35.9		1,331
7,6		1,057	15.8		1.123	22,9		1.189	29,4		1,256	36.0		1.332
7,7		1,058	15.9		1.124	23.0	38	1.190	29.5		1.258	36.1		1.333
7,9		1.059	16.0	25	1.125	23.1		1,191	29.6		1.259	36.2	67	1,335
8,0	12	1.060	16.1		1.126	23.2		1.192	29.7	52	1.260	36,3		1,336
8,1		1.061	16.2		1.127	23.3		1.193	29.8		1,261	36.4		1,337
8,3		1,062	16.3		1.128	23.4		1.194	29,9		1,262	36.5		1.339
8,4		1,063	16.4		1,129	23.5	39	1.195	30.0		1.263	36.6	68	1.340
8,5		1,064	16,5	26	1.130	23,6		1.196	30.1		1.264	36.7		1,341

B.	Tw.	SG.	B.	Tw.	SG.	B.	Tw.	SG.	B.	Tw.	SG.	B.	Tw.	SG.
36,8		1,342	43,4	86	1,430	49,6		1,524	56,0		1,634	61,8	150	1,750
36,9		1,344	43,5		1,431	49,7	105	1,525	56,0	127	1,635	61,9		1,751
37,0	69	1,345	43,6		1,432	49,8		1,527	56,1		1,636	62,0		1,753
37,1		1,346	43,7		1,434	49,9		1,528	56,2		1,638	62,1	151	1,755
37,2		1,347	43,8	87	1,435	50,0	106	1,530	56,3		1,639	62,2		1,757
37,3		1,349	43,9		1,437	50,1		1,532	56,3	128	1,640	62,3		1,759
37,4	70	1,350	44,0		1,438	50,2		1,533	56,4		1,641	62,3	152	1,760
37,5		1,351	44,1	88	1,440	50,3	107	1,535	56,5		1,643	62,4		1,761
37,6		1,352	44,2		1,441	50,4		1,536	56,6	129	1,645	62,5		1,763
37,7		1,353	44,3		1,443	50,5		1,538	56,7		1,647	62,5	153	1,765
37,8	71	1,355	44,4		1,444	50,6	108	1,540	56,8		1,648	62,6		1,766
37,9		1,356	44,4	89	1,445	50,7		1,541	56,9	130	1,650	62,7		1,768
38,0		1,357	44,5		1,446	50,8		1,543	57,0		1,652	62,8	154	1,770
38,1		1,358	44,6		1,447	50,9		1,544	57,1		1,654	62,9		1,772
38,2	72	1,360	44,7		1,449	50,9	109	1,545	57,1	131	1,655	63,0		1,774
38,3		1,361	44,8	90	1,450	51,0		1,546	57,2		1,656	63,0	155	1,775
38,4		1,362	44,9		1,452	51,1		1,548	57,3		1,658	63,1		1,776
38,5		1,364	45,0		1,453	51,2		1,549	57,4	132	1,660	63,2		1,778
38,6	73	1,365	45,1	91	1,455	51,2	110	1,550	57,5		1,662	63,2	156	1,780
38,7		1,366	45,2		1,456	51,3		1,551	57,6		1,663	63,3		1,781
38,8		1,367	45,3		1,458	51,4		1,553	57,7	133	1,665	63,4		1,783
38,9		1,369	45,4		1,459	51,5	111	1,555	57,8		1,667	63,5	157	1,785
39,0	74	1,370	45,4	92	1,460	51,6		1,556	57,9		1,669	63,6		1,787
39,1		1,371	45,5		1,461	51,7		1,558	57,9	134	1,670	63,7		1,789
39,2		1,373	45,6		1,462	51,8	112	1,560	58,0		1,671	63,7	158	1,790
39,3		1,374	45,7		1,464	51,9		1,561	58,1		1,673	63,8		1,792
39,4	75	1,375	45,8	93	1,465	52,0		1,563	58,2	135	1,675	63,9		1,794
39,5		1,377	45,9		1,467	52,1	113	1,565	58,3		1,677	64,0	159	1,795
39,6		1,378	46,0		1,468	52,2		1,566	58,4		1,679	64,0		1,796
39,7		1,379	46,1	94	1,470	52,3		1,568	58,4	136	1,680	64,1		1,798
39,8	76	1,380	46,2		1,471	52,4	114	1,570	58,5		1,681	64,2	160	1,800
39,9		1,382	46,3		1,473	52,5		1,572	58,6		1,683	64,2		1,801
40,0		1,383	46,4		1,474	52,6		1,573	58,7	137	1,685	64,3		1,803
40,1		1,384	46,4	95	1,475	52,7	115	1,575	58,8		1,687	64,4	161	1,805
40,1	77	1,385	46,5		1,476	52,8		1,577	58,9		1,689	64,5		1,808
40,2		1,386	46,6		1,477	52,9		1,578	58,9	138	1,690	64,6	162	1,810
40,3		1,387	46,7		1,479	53,0	116	1,580	59,0		1,691	64,7		1,812
40,4		1,389	46,8	96	1,480	53,1		1,582	59,1		1,693	64,8		1,814
40,5	78	1,390	46,9		1,482	53,2		1,583	59,2	139	1,695	64,8	163	1,815
40,6		1,391	47,0		1,483	53,3	117	1,585	59,3		1,697	64,9		1,817
40,7		1,393	47,1	97	1,485	53,4		1,587	59,4		1,699	65,0		1,819
40,8		1,394	47,2		1,486	53,5		1,589	59,5	140	1,700	65,0	164	1,820
40,8	79	1,395	47,3		1,488	53,6	118	1,590	59,5		1,701	65,1		1,822
40,9		1,396	47,4		1,489	53,7		1,592	59,6		1,703	65,2		1,824
41,0		1,397	47,4	98	1,490	53,8		1,594	59,7	141	1,705	65,2	165	1,825
41,1		1,398	47,5		1,491	53,9	119	1,595	59,8		1,707	65,3		1,826
41,2	80	1,400	47,6		1,492	54,0		1,597	59,9		1,709	65,4		1,828
41,3		1,401	47,7		1,494	54,1		1,599	60,0	142	1,710	65,5	166	1,830
41,4		1,402	47,8	99	1,495	54,1	120	1,600	60,0		1,711	65,5		1,831
41,5		1,404	47,9		1,497	54,2		1,601	60,1		1,713	65,6		1,833
41,6	81	1,405	48,0		1,498	54,3		1,602	60,2	143	1,715	65,7	167	1,835
41,7		1,406	48,1	100	1,500	54,4		1,604	60,3		1,717	65,8		1,838
41,8		1,407	48,2		1,501	54,4	121	1,605	60,4		1,719	65,9	168	1,840
41,9		1,409	48,3		1,503	54,5		1,606	60,4	144	1,720	66,0		1,842
42,0	82	1,410	48,4		1,504	54,6		1,608	60,5		1,722	66,1		1,844
42,1		1,411	48,4	101	1,505	54,7	122	1,610	60,6		1,724	66,1	169	1,845
42,2		1,413	48,5		1,506	54,8		1,611	60,6	145	1,725	66,2		1,847
42,3		1,414	48,6		1,508	54,9		1,613	60,7		1,726	66,3		1,849
42,3	83	1,415	48,7		1,509	55,0	123	1,615	60,8		1,728	66,3	170	1,850
42,4		1,416	48,7	102	1,510	55,1		1,617	60,9	146	1,730	66,4		1,852
42,5		1,417	48,8		1,511	55,2		1,619	61,0		1,732	66,5		1,854
42,6		1,418	48,9		1,512	55,2	124	1,620	61,1		1,734	66,5	171	1,855
42,7	84	1,420	49,0		1,514	55,3		1,621	61,1	147	1,735	66,6		1,856
42,8		1,421	49,0	103	1,515	55,4		1,623	61,2		1,736	66,7		1,858
42,9		1,423	49,1		1,516	55,5	125	1,625	61,3		1,738	66,7	172	1,860
43,0		1,424	49,2		1,517	55,6		1,626	61,4	148	1,740	66,8		1,861
43,1	85	1,425	49,3		1,519	55,7		1,628	61,5		1,743	66,9		1,864
43,2		1,427	49,4	104	1,520	55,8	126	1,630	61,6	149	1,745	67,0	173	1,865
43,3		1,428	49,5		1,522	55,9		1,632	61,7		1,747	67,0		1,866
									61,8		1,749			

Die Twaddell-Aräometer sind so ausserordentlich bequem und genau, dass es sehr zu bedauern ist, dass ihre Anwendung auf England beschränkt bleibt.

G. Lunge (Sodaindustrie **1.** 16) theilt eine vergleichende Tabelle der rationellen Baumé-Grade mit den Gerlach'schen und den entsprechenden SG. mit. Ferner S. 20 die Bineau'sche Tabelle über den Gehalt der verd. H_2SO_4 (Liebig's Jahrb. **1849.** 240). Endlich auch die neue Amerikanische Skala in S. 115.

In Taschenbuch **1892.** 242 macht Lunge den erfreulichen Versuch, das unglückliche Baumé'sche Aräometer durch das Fleischer'sche Densimeter zu ersetzen. Die Grade des letzteren sind halb so gross als die Twaddell-Grade. Da aber die Densimeter-Grade beträchtlich von den Baumé-Graden abweichen, so würde man bei Einführung des Densimeters sich neue Zahlenbilder einzuprägen haben. Verfasser hält es daher bei der lebhaften Wechselbeziehung zwischen der deutschen und englischen technischen Literatur für viel zweckmässiger, einfach die Twaddell-Grade zu adoptiren.

Jules Kolb veröffentlichte (Bull. Soc. ind. Mulhouse **1872.** 209. 238) eine berühmte Tabelle über den Gehalt der wässerigen H_2SO_4 bei 15°, welche in allen Fabriken zu Berechnungen und Umrechnungen des Gehalts der Handelssäure beständig benutzt wird. Dieselbe findet sich in Lunge, Taschenbuch **1883.** 98. Da dieselbe aber für die niedrigsten und die höchsten Prozentgehalte ungenau ist, wie namentlich Lunge nachgewiesen (Z. ang. Ch. **1890.** 129), so haben Lunge und Isler eine neue Tabelle für chemisch reine H_2SO_4, die nur mit H_2O verd. ist, ausgearbeitet.

Während J. Kolb von der Vorstellung ausging, dass das reine Schwefelsäuremonohydrat mit 100% H_2SO_4 bei 15° das SG. 1,842 besitze, diese Dichte als 66° Bé. bezeichnete, und dem Bedürfniss der Handelswelt entsprechend, seine Tabelle nach Graden der Baumé-Skala ordnete, haben Lunge und Isler den unsicheren und schwankenden Maassstab der Baumé-Skala verlassen, und ihre Tabelle nach den absolut sicheren SG. geordnet. Die Baumé'schen Grade sind aber zur Bequemlichkeit mit aufgeführt worden, und zwar diejenigen der sogen. rationellen Skala, in welcher ganz einfach der Abstand der Dichten von 1 bis 1,842 in 66 gleiche Theile getheilt ist. Lunge und Isler haben die SG. der H_2SO_4 verschiedener Konzentration bei 15° gemessen und auf H_2O von 4° und den luftleeren Raum bezogen.

Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Spezif. Gew. bei 15°/4° (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thln. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält bei chemisch reiner Säure Kilogramm			
			Prozent SO_3	Prozent H_2SO_4	Prozent 60gräd. Säure	Prozent 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161

Spezif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thln. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält bei chemisch reiner Säure Kilogramm			
			Prozent SO_3	Prozent H_2SO_4	Prozent 60gräd. Säure	Prozent 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,75	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,453	0,581	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044

Spezif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thln. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält bei chemisch reiner Säure Kilogramm			
			Prozent SO_3	Prozent H_2SO_4	Prozent 60gräd. Säure	Prozent 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	113	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	114	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	115	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	116	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	117	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	53,6	118	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	119	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1,737
1,600	54,1	120	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	121	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,772
1,610	54,7	122	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	123	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	124	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	125	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	126	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	127	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	128	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1,513	1,889
1,645	56,6	129	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	130	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	131	59,78	73,23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	132	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	133	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	134	60,82	74,51	95,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	135	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	136	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027
1,685	58,7	137	61,93	75,86	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046

Spezif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thln. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält bei chemisch reiner Säure Kilogramm			
			Prozent SO_3	Prozent H_2SO_4	Prozent 60gräd. Säure	Prozent 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,690	58,9	138	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1.695	59.2	139	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1.312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63.35	77,60	99,44	124.16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60.0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1.099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101.13	126,27	1,108	1,357	1,739	2.172
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2.191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102.25	127.68	1,127	1,381	1,769	2 209
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102.82	128,38	1.136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129.79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104.52	130.49	1,165	1.427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105.08	131.20	1,175	1.439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,65	82,88	106.21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62.8	154	68,02	83,32	106,77	133.31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	155	68,49	83,90	107.51	134,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108.27	135,20	1,228	1,504	1.928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1.534	1.965	2,455
1,795	64,0	159	70.45	86,30	110.58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70.94	86,90	111,35	139,06	1,277	1,564	2.004	2.503
1,805	64,4	161	71.50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1.598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,69	89.05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115.33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	—	—	73,63	90,20	115.59	144,32	1,341	1,643	2.104	2,628
1,822	65,1	—	73.80	90,40	115.84	144,64	1.345	1,647	2.110	2,635
1,823	—	—	73,96	90,60	116.10	144,96	1,348	1.651	2,116	2,643
1,824	65,2	—	74,12	90,80	116.35	145.28	1,352	1,656	2.122	2,650
1.825	—	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2.128	2.657
1.826	65,3	—	74.49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	—	—	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1.671	2,142	2,675
1,828	65,4	—	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	—	—	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	—	166	75.19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2.159	2,696
1.831	65,5	—	75,35	92,30	118,27	147,68	1,380	1,690	2,165	2,704
1,832	—	—	75.53	92,52	118,56	148,03	1,384	1,695	2,172	2,711
1,833	65,6	—	75,72	92,75	118,85	148,40	1,388	1,700	2,178	2,720
1,834	—	—	75,96	93,05	119,23	148,88	1,393	1,706	2,186	2,730
1,835	65,7	167	76,27	93,43	119.72	149,49	1,400	1.713	2,196	2,743
1.836	—	—	76,57	93,80	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	—	—	76,90	94,20	120,71	150,72	1,412	1.730	2,217	2,769
1,838	65,8	—	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	—	—	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1.748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1.8405	—	—	78,33	95,95	122,96	153,52	1,441	1,765	2,262	2,825
1.8410	—	—	79,19	97,00	124,30	155,20	1,458	1,786	2,288	2,857
1,8415	—	—	79,76	97,70	125,20	156,32	1,469	1,799	2,305	2,879
1,8410	—	—	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	—	—	80,57	98,70	126,48	157,92	1,483	1,816	2,328	2,906
1,8400	—	—	80,98	99,20	127,12	158,72	1,490	1,825	2,339	2,920
1,8395	—	—	81.18	99,45	127.44	159,12	1,494	1,830	2,344	2,927
1.8390	—	—	81.39	99,70	127,76	159.52	1,497	1,834	2,349	2,933
1.8385	—	—	81.59	99,95	128,08	159,92	1,500	1,838	2,355	2,940

Da die Tabelle von J. Kolb und auch diejenige von Lunge und Isler nur für die T. 15° gelten, die Dichte der Säure aber mit der T. sich ändert, so braucht man eine Reduktionstabelle, um die bei irgend einer T. beobachtete Dichte auf diejenige bei 15° oder irgend eine andere T. zu reduziren. Eine solche Tabelle hat G. Lunge, Taschenbuch **1883**. 102, **1892**. 128 mitgetheilt.

Um die bei irgend einer T. beobachtete Dichte auf diejenige bei 15° zu reduziren, hat man nach Lunge für jeden Grad über oder unter 15° zu dem beobachteten SG. zuzuzählen oder von demselben abzuziehen: 0,0006 bei Säuren bis zu 1,170 SG., 0,0007 von 1,170 bis 1,450, 0,0008 von 1,450 bis 1,580, 0,0009 von 1,580 bis 1,750, 0,0010 von 1,750 bis 1,840 SG.

Ueber den H_2O-Gehalt der höchst konz. H_2SO_4 haben Kohlrausch (P. A. 8. Ergänz. 675) Marignac, Roscoë, Droop Richmond, Pickering und Crompton (Soc. Ch. Ind. **1890**. 479. 1017), Schertel (Ch. Ind. **1882**. 369) und namentlich Lunge und Naef (Ch. Ind. **1883**. 41) gearbeitet.

Schon Kohlrausch fand, dass das reine Monohydrat H_2SO_4 keineswegs die grösste Dichte zeigt, sondern, dass diese der nach Marignac bei 338° unverändert überdest. Säure mit etwa 98,5% H_2SO_4 zukommt. Lunge führt die Tabelle von Kohlrausch in Sodaindustrie **1**. 26 an.

Lunge und Naef geben folgende Tabelle über die SG. der höchst konz. H_2SO_4 bei 15° an, bezogen auf H_2O von 4° und den luftleeren Raum. Danach ist 66° Bé. = 1,840 SG. gesetzt, während ohne diese Reduktion 66° Bé. = 1,842 SG. ist.

Spezifische Gewichte höchst konzentrirter Schwefelsäure nach Lunge und Naef.

Prozent H_2SO_4	SG. bei 15°		Grade Baumé	Prozent H_2SO_4	SG. bei 15°		Grade Baumé
	Reine Säure	Handelssäure			Reine Säure	Handelssäure	
90	1,8185	1,8202	65,1	95,26	—	1,8404	66,0
90,20	1,8195	—	—	95,97	1,8406	—	—
90,29	—	1,8219	—	96	1,8406	—	—
91	1,8241	1,8254	65,4	97	1,8410	—	66,1
91,48	1,8271	—	—	97,70	1,8413	—	—
92	1,8294	1,8306	65,6	97,75	—	1,8468	66,2
92,83	1,8334	—	—	98	1,8412	—	—
93	1,8339	1,8346	65,8	98,39	1,8406	—	—
94	1,8372	1,8374	65,9	98,66	1,8409	—	66,1
94,09	—	1,8375	—	99	1,8403	—	—
94,84	1,8387	—	—	99,47	1,8395	—	—
95	1,8390	1,8397	66,0	100,00	1,8384	—	66,0

Diese Tabelle bezieht sich auf chemisch reine Säure, während die gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen das SG. der Säure vergrössern. Um diese Tabelle, welche nur für 15° gilt, auch benutzen zu können, wenn die Dichte der Säure bei einer anderen T. beobachtet wird, hat die chemische Fabrik Griesheim bei Frankfurt a. M. eine Reduktionstabelle für die Säuren zwischen 65 und 66° Bé. ermittelt (Lunge, Taschenbuch **1883**. 110; **1892**. 136).

Beim Vermischen der H_2SO_4 mit H_2O findet eine Kontraktion statt, für welche Anthon eine Tabelle aufgestellt hat. In Folge der Kontraktion wird dabei Wärme entbunden, deren Intensität von verschiedenen Gelehrten gemessen ist.

Wegen dieser bedeutenden Wärmeentwickelung muss die Vermischung konz. H_2SO_4 mit H_2O oder H_2O-haltigen Flüss. immer mit Vorsicht geschehen, am besten, indem man die Säure in dünnem Strahl in H_2O fliessen lässt, und dieses dabei umrührt. Wollte man umgekehrt H_2O in Säure giessen, so könnte dieselbe in heftiges Kochen gerathen, umherspritzen und Glasgefässe zersprengen.

H_2SO_4 ist stark hygroskopisch und wirkt H_2O-entziehend auf alle Körper, mit denen sie in Berührung kommt. Offene Gefässe, die man zur Hälfte oder zu zwei Dritteln mit konz. H_2SO_4 gefüllt hat, laufen nach einiger Zeit über, indem die Säure durch Anziehung der Luftfeuchtigkeit ihr Vol. vergrössert. Dabei bilden sich verschiedene Hydrate, die aber nur unvollkommen bekannt sind.

Säure von 65,5 ° Bé. mit 8,41 % H_2O entspricht ungefähr dem Hydrat $2H_2SO_4 + H_2O$.

Aus Säure von 60 ° Bé. kryst. in der Kälte das Doppelhydrat $H_2SO_4 + H_2O$ aus, mit 84,48 % H_2SO_4 und 15,52 % H_2O (oder 68,97 % SO_3 und 31,03 % H_2O). Dasselbe schmilzt bei + 8 °, lässt sich aber in geschmolzenem Zustande bis unter diese T. abkühlen, ohne zu erstarren. Vol.-Gewicht 1,73 bis 1,79.

Ure und Bourgoin nehmen ein Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$ an, weil bei dessen Bildung die relativ grösste Volumenverminderung stattfindet (100 : 92,14). Vol.-Gewicht etwa 1,65 (vergl. Lunge, Sodaindustrie **1**. 20).

In der Kammersäure von 52 ° Bé. kann man das Hydrat $H_2SO_4 + 3H_2O$ annehmen (Raschig, Ch. Ind. **1887**. 267). Hiermit ist die Reihe der anzunehmenden Hydrate aber noch keineswegs erschöpft.

Die H_2O-Anziehung durch H_2SO_4 ist so energisch, dass man durch Vermischen von 1 kg konz. Säure mit mehr als 1,25 kg Schnee eine starke Kältemischung erzeugt, denn die Verflüssigung des Schnees bindet viel mehr Wärme, als durch die Hydratisirung frei wird. Nimmt man aber weniger Schnee, so entsteht eine T.-Erhöhung.

Die Gefrier- und Schmelzpunkte der H_2SO_4 zwischen 58 und 66 ° Bé. werden von Lunge (B. 1881. **14**. 2650), wie folgt angegeben:

Gefrierpunkte der Schwefelsäure zwischen 58 und 66° Baumé.

SG. bei 15°	Grad Baumé	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt	SG. bei 15°	Grad Baumé	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1,671	58	flüss. bei −20°	—	1,767	62,65	+ 1,60	+ 6,5°
1,691	59	„ „ „	—	1,778	63,20	+ 8,5	+ 8,5
1,712	60,05	„ „ „	—	1,790	63,75	+ 4,5	+ 8,0
1,727	60,75	− 7,50	− 7,5°	1,807	64,45	− 9,0	− 6,0
1,732	61	− 8,5	− 8,5	1,822	65,15	flüss. bei −20°	—
1,749	61,8	− 0.2	+ 4,5	1,840	66	„ „ „	—

Eine sehr viel ausführlichere Tabelle von Thilo aus Pictet's Laboratorium findet sich in Chem. Zeitg. 1892. **16.** 1688; Soc. Ch. Ind. **1893.** 828. Die Maxima und Minima der Gefrierpunkts-T. liegen bei folgenden Prozentgehalten an H_2SO_4. Maxima: 1,78 % : +4,5°; 40.50 % : —35°; 57.65 % : —40°; 83.00 % : +8°; 100 % : +10,5°. Minima: 0.54 % : —0,5°; 35.25 % : —88°; 47,57 % : —50°; 73,03 % : —70°; 88,88 % : —55°. Die nach dieser Tabelle gezeichnete Gefrierpunktskurve ist die merkwürdigste, welche bisher bei chemisch-physikalischen Vorgängen beobachtet worden ist.

Diese Tabelle erklärt, weshalb niemals Säure von 63 oder 64° Bé. fabrizirt wird. Denn wollte man solche Säure durch Röhren leiten, welche der Winterkälte ausgesetzt sind, so würde sie darin erstarren. Das Aufthauen solcher Rohrleitungen ist aber eine sehr unangenehme Arbeit. Man erzeugt daher Säure von 61,4° Bé. bis 64,3° Bé. nicht anders, denn als Durchgangsprodukt während der Konzentration.

Beim Sieden konz. H_2SO_4 tritt, wie schon erwähnt, eine Dissociation ein. Schwefelsäuredampf H_2SO_4 sollte theoretisch, auf 2 Vol. berechnet, eine D. von 3,3862 besitzen, oder für getrennte Mol. SO_3 und H_2O, die dann 4 Vol. einnehmen, 1,6931. Deville und Troost fanden die D. bei 440° zu 1,74, folglich war die Dissociation schon nahezu vollständig eingetreten. Daher entsteht auch das heftige Stossen beim Destilliren der H_2SO_4 (Dittmar, Ch. N. **20.** 258; Lunge, Sodaindustrie **1.** 14).

G. Lunge (B. **11.** 370; Sodaindustrie **1.** 34) hat folgende Tabelle über die Sied. von H_2SO_4 aufgestellt.

Siedepunkte von Schwefelsäure nach G. Lunge.

Proz. H_2SO_4	SG.	Grade Baumé	Siedepunkt	Proz. H_2SO_4	SG.	Grade Baumé	Siedepunkt	Proz. H_2SO_4	SG.	Grade Baumé	Siedepunkt
5	1,031	4,2	101°	56	1,459	45,4	133°	82	1,758	62,2	218,5°
10	1,069	9,2	102	60	1,503	48,3	141,5	84	1,773	63	227
15	1,107	13,9	103,5	62,5	1,530	50,0	147	86	1,791	63,8	238,5
20	1,147	18,5	105	65	1,557	51,6	153,5	88	1,807	64,4	251,5
25	1,184	22,4	106,5	67,5	1,585	53,3	161	90	1,818	65	262,5
30	1,224	26,4	108	70	1,615	55,0	170	91	1,824	65,3	268
35	1,265	30,2	110	72	1,639	56,3	174,5	92	1,830	65,45	274,5
40	1,307	33,9	114	74	1,661	57,4	180,5	93	1,834	65,65	281,5
45	1,352	37,6	118,5	76	1,688	58,8	189	94	1,837	65,8	288,5
50	1,399	41,1	124	78	1,710	60,0	199	95	1,840	65,9	295
53	1,428	43,3	128,5	80	1,733	61,0	207				

Das sogen. Monohydrat (etwa 98,5 % H_2SO_4) siedet nach Pfaundler bei 317°, nach Marignac unzersetzt bei 338°.

Ueber die Dichte und den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure haben namentlich gearbeitet: C. Fürstenau (Ch. Z. **1880.** 18; Ch. Ind. **1880.** 30), Cl. A. Winkler (Ch. Ind. **1880.** 194) und A. Schertel (Ch. Ind. **1882.** 369). Gnehm hat in Post's Untersuchungen S. 443 folgende Tabelle über rauchende Schwefelsäure aufgestellt:

Gehalt der rauchenden Schwefelsäure nach Gnehm.

Durch Titriren gefunden % SO_3	Das Oleum enthält % H_2SO_4	Das Oleum enthält % SO_3	Durch Titriren gefunden % SO_3	Das Oleum enthält % H_2SO_4	Das Oleum enthält % SO_3	Durch Titriren gefunden % SO_3	Das Oleum enthält % H_2SO_4	Das Oleum enthält % SO_3
81,6326	100	0	87,8775	66	34	93,9387	33	67
81,8163	99	1	88,0612	65	35	94,1224	32	68
82,0000	98	2	88,2448	64	36	94,3061	31	69
82,1836	97	3	88,4285	63	37	94,4897	30	70
82,3674	96	4	88,6122	62	38	94,6734	29	71
82,5510	95	5	88,7959	61	39	94,8571	28	72
82,7346	94	6	88,9795	60	40	95,0408	27	73
82,9183	93	7	89,1632	59	41	95,2244	26	74
83,1020	92	8	89,3469	58	42	95,4081	25	75
83,2857	91	9	89,5306	57	43	95,5918	24	76
83,4693	90	10	89,7142	56	44	95,7755	23	77
83,6530	89	11	89,8979	55	45	95,9591	22	78
83,8367	88	12	90,0816	54	46	96,1428	21	79
84,0204	87	13	90,2653	53	47	96,3265	20	80
84,2040	86	14	90,4489	52	48	96,5102	19	81
84,3877	85	15	90,6326	51	49	96,6938	18	82
84,5714	84	16	90,8163	50	50	96,8775	17	83
84,7551	83	17	91,0000	49	51	97,0612	16	84
84,9387	82	18	91,1836	48	52	97,2448	15	85
85,1224	81	19	91,3673	47	53	97,4285	14	86
85,3061	80	20	91,5510	46	54	97,6122	13	87
85,4897	79	21	91,7346	45	55	97,7959	12	88
85,6734	78	22	91,9183	44	56	97,9795	11	89
85,8571	77	23	92,1020	43	57	98,1632	10	90
86,0408	76	24	92,2857	42	58	98,3469	9	91
86,2244	75	25	92,4093	41	59	98,5306	8	92
86,4081	74	26	92,6530	40	60	98,7142	7	93
86,5918	73	27	92,8367	39	61	98,8979	6	94
86,7755	72	28	93,0204	38	62	99,0816	5	95
86,9591	71	29	93,2040	37	63	99,2653	4	96
87,1428	70	30	93,3877	36	64	99,4489	3	97
87,3265	69	31	93,5714	35	65	99,6326	2	98
87,5102	68	32	93,7551	34	66	99,8163	1	99
87,6938	67	33						

Der Einfluss der T. auf die Dichte der rauchenden Schwefelsäure des Handels ist aus folgender Tabelle von Cl. A. Winkler ersichtlich:

Dichten der rauchenden Schwefelsäure nach Winkler.

Dichtigkeit bei:					Gehalt an SO_3 im Ganzen %	Freies SO_3 nach Lunge. %
15°	20°	25°	30°	35°		
1,8417	1,8371	1,8323	1,8287	1,8240	76,67	—
1.8427	1,8378	1,8333	1,8295	1,8249	77,49	—
1,8428	1,8388	1,8351	1,8302	1,8255	78,34	—
1,8437	1.8390	1,8346	1,8300	1,8257	79,04	—
1,8427	1,8386	1,8351	1,8297	1,8250	79,99	—
1,8420	1,8372	1,8326	1,8281	1,8234	80,46	—
1,8398	1,8350	1,8305	1,8263	1,8218	80,94	—
1,8446	1.8400	1,8353	1,8307	1,8262	81,37	—

Dichtigkeit bei:					Gehalt an SO_3 im Ganzen %	Freies SO_3 nach Lunge %
15°	20°	25°	30°	35°		
1,8509	1,8466	1.8418	1,8371	1,8324	81.91	1,52
1,8571	1,8522	1,8476	1,8432	1.8385	82,17	2,94
1,8697	1,8647	1,8595	1,8545	1.8498	82,94	7,12
1,8790	1.8742	1,8687	1,8640	1.8592	83,25	9,84
1,8875	1.8823	1,8767	1,8713	1,8661	83,84	12,03
1.8942	1,8888	1.8833	1,8775	1,8722	84.12	13.54
1,8990	1.8940	1,8890	1.8830	1,8772	84.33	14,69
1,9034	1,8984	1.8930	1.8874	1.8820	84,67	16,55
1,9072	1,9021	1,8950	1.8900	1,8845	84.82	17,36
1,9095	1.9042	1.8986	1,8932	1,8866	84.99	18,29
1,9121	1.9053	1.8993	1,8948	1,8892	85.14	19,09
1,9250	1,9193	1,9135	1.9082	1.9023	85,54	21,27
1,9290	1.9236	1,9183	1,9129	1.9073	85,68	22.04
1,9368	1.9310	1.9250	1.9187	1.9122	85,88	23,13
1,9447	1.9392	1.9334	1,9279	1.9222	86,51	26.56
1,9520	1,9465	1,9402	1.9338	1.9278	86,72	27,69
1.9584	1,9528	1,9466	1.9406	1,9340	87.03	29,89
1,9632	1,9573	1,9518	1.9457	1.9398	87,46	31,73
Krystallis.	Krystallis.	1,9740	1,9666	1.9740	88,00	34.67

Diese Tabelle dient zur Beurtheilung der rauchenden H_2SO_4 während der Betriebsführung und ist in der Nähe des Monohydrats unsicher.

Ueber die wechselnden Aggregatzustände der rauchenden H_2SO_4 bei 15.5° und 26.6° bei verschiedenen Gehalten an SO_3 hat Messel, Soc. Ch. Ind. **1885**. 573, eine Tabelle veröffentlicht, welche sich auch in Lunge, Sodaind. 1893. **1**. 800 findet.

Das Oleum ist stets durch Verkohlung kleiner Mengen organischer Substanz gelblich oder braun gefärbt. Durch Vermischen mit H_2O geht es in gewöhnliche H_2SO_4 über, wobei eine starke Wärmeentbindung stattfindet. Es enthält gewöhnlich alle Verunreinigungen der englischen H_2SO_4, nur in etwas geringeren Mengen.

Rauchende Schwefelsäure zeigt gewöhnlich 68° Bé. und kocht bei 40 bis 50° unter Ausstossung von Anhydriddämpfen, während Monohydrat im Rückstande bleibt.

Beim Abkühlen auf 0° kryst. Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ (Dischwefelsäure) heraus. Dieselbe enthält 89,89 % SO_3 und 10,11 % H_2O und schmilzt bei 35°, indem sie sich in SO_3 und H_2SO_4 zersetzt.

Man kann auch ein krystallisirendes Hydrat der Pyroschwefelsäure erhalten $2(H_2S_2O_7) + H_2O$, welches 14,44 % H_2O enthält und bei 25° schmilzt.

Das völlig reine Schwefelsäureanhydrid ist nach R. Weber (P. A. **159**. 313), wie schon S. 190 erwähnt, eine sehr bewegliche, farblose Flüss., welche beim Abkühlen zu salpeterähnlichen Kryst. erstarrt, welche bei 14,8° schmelzen. Das Schwefeltrioxyd hat nach Schultz-Sellack bei 13° ein Vol.-Gew. 1,9546, bei 20° (geschmolzen) 1,97. Es siedet bei 46°. Durch geringe Beimischungen von H_2SO_4 werden seine Eigenschaften etwas verändert, so dass man glaubte, eine zweite Art SO_3 annehmen zu müssen.

Während die trockenen Dämpfe des SO_3 farblos sind, verbreiten sie an der Luft sofort weisse Nebel von H_2SO_4. Mit H_2O verbindet

es sich so heftig, dass es wie glühendes Eisen darin zischt. Trotzdem ist es schwierig, aus Gasgemischen das SO_3 völlig auszuwaschen. Verfasser fand in den Gasen eines Sulfatofens, nachdem dieselben durch einen mit Koks gefüllten Kondensor hindurch gegangen waren, noch H_2SO_4.

Bei völliger Abwesenheit von H_2O röthet SO_3 Lackmus nicht. Weber hat verschiedene Verbindungen desselben mit S beschrieben. Durch stark glühende Röhren geleitet, zerfällt es in SO_2 und O, bildet sich in niedrigerer T. aber wieder zurück, namentlich bei Berührung mit Pt.

Die Untersuchung der H_2SO_4 erfolgt nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Ausführlicheres darüber findet sich namentlich in Lunge, Sodaindustrie **1.** 39, und Taschenbuch **1892.** 140. Nur wegen der Untersuchung auf As sei noch hingewiesen auf die Arbeiten von F. Selmi (Ch. Ind. **1880.** 198) und R. Kissling (Ch. Ind. **1886.** 137).

Anwendungen. I. Kammersäure von 50 bis 53° Bé. wird gebraucht zur Herstellung der ganz verd. H_2SO_4, um aus Geweben, welche durch Chlorkalk gebleicht worden sind, die letzten Spuren des Chlorkalkes zu entfernen.

II. Säure von 60 bis 62° Bé., die entweder im Glover-Thurm oder in Bleipfannen eingedampft ist, ist diejenige Form, in welcher die grösste Menge der überhaupt erzeugten H_2SO_4 verbraucht wird, nämlich: zur Fabrikation von Natriumsulfat, im Leblanc-Soda-Prozess, oder von Kaliumsulfat im Leblanc-Pottasche-Prozess: dadurch gleichzeitig zur Fabrikation von HCl, Chlorkalk, chlorsaurem Kali, S, Soda, Seife, Glas, zur Darstellung vieler Säuren: ausser HCl noch der HNO_3, Schwefligsäure, Phosphorsäure, Flusssäure, Borsäure, Chromsäure, CO_2, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure, Citronensäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure; zur Fabrikation des sauren Calciumsphosphats durch Aufschliessen von Phosphorit oder des Kochenmehls als Düngstoffe; zur Darstellung von P, J, Br, Cl; zur Darstellung des Ammoniumsulfats, des Baryumsulfats (Blanc fixe), des Kalksulfats (Annaline oder Pearl-Hardening); zur Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes bei vielen Prozessen, z. B. bei der Fabrikation der Stearinkerzen, zum Zersetzen der Kalkseife; zur Darstellung von Alaun, Eisen- und Kupfervitriol, des Kaliumchromats und Bichromats; in der Metallurgie des Mg, Al, Fe, Zn, Cu, Hg, Co, Ni, Pt, Ag und Au, und zur Darstellung der Salze dieser Metalle; zum Beizen und Reinigen von Eisenblechen, behufs Verzinkung oder Verzinnung; zum Betreiben galvanischer Elemente, also in der Telegraphie, Telephonie, der galvanischen Versilberung und Vergoldung; zur Darstellung von H und Wasserstoffsuperoxyd; zur Darstellung des gewöhnlichen Ae. und der künstlichen Ae.-Arten; zur Fabrikation des Garancins und anderer Krapppräparate; zur Darstellung und Reinigung vieler organischer Farbstoffe, Oele und Mineralöle (Rüböl, Solaröl, Petroleum, Paraffin); zur Herstellung des Pergamentpapiers; zur Fabrikation des Stärkesyrups und Stärkezuckers, zur Saccharifikation des Getreides, des Maises; zur Neutralisation der alkalischen Reaktion von zur Gährung bestimmten Flüss. (Melasse, Presshefe); zur Zerstörung von Pflanzenfasern in gemischten Lumpen, zum Entkletten der Wolle, und zu vielen anderen Industriezweigen.

III. Gewöhnliche (englische) konz. Säure von 65,5 bis 66 Bé. wird gebraucht zur Darstellung der fetten Säuren durch Dest., zur Reinigung des Rüböls, zur Fabrikation von Pyroxylin (Collodium), Pikrinsäure, Nitrobenzol, Nitronaphtalin und anderer leicht nitrirbarer Körper; zur Reinigung des Benzols, des Petroleums, Paraffinöls und anderer Mineralöle; zur Darstellung von O nach Deville und Debray, oder aus Braunstein, zum Austrocknen der Luft, namentlich für Laboratoriumzwecke, aber auch zum Trocknen von Cl im Hurter-Deacon'schen Prozess, und anderen technischen Zwecken, z. B. zum Austrocknen der Trockenräume für Leim, oder zum Trocknen des Cl, welches zum Entzinnen von verzinnten Fe-Abfällen dienen soll, u. a.

IV. Höchst konz. H_2SO_4 von 66° Bé. dient zur Affinirung des Au und Ag; zur Fabrikation des Nitroglycerins, der Schiessbaumwolle und anderer Nitrokörper: zur Fabrikation von Sulfosäuren organischer Körper, namentlich der Theerfarbstoffe; zum Auflösen des Indigos.

V. Rauchende H_2SO_4 dient zum Auflösen von Indigo; zur Fabrikation des Alizarins, des Resorcins und vieler organischer Sulfonsäuren; zur Reinigung von Ozokerit und zur Darstellung der Stiefelwichse.

VI. Schwefelsäureanhydrid ersetzt mehr und mehr die rauchende H_2SO_4 zu den dort angeführten Zwecken, weil es sich bequemer verschicken lässt als diese. Es wird auch namentlich gebraucht zur Darstellung von Benzoldisulfosäure und Anthrachinondisulfosäure.

VII. Reine H_2SO_4 in verschiedenen Konzentrationen wird bei den meisten chemischen Untersuchungen gebraucht; ausserdem in der Pharmacie und Medizin, z. B. als Mittel gegen Bleivergiftungen; als antiseptisches Mittel, z. B. bei Blutzersetzung.

Wirthschaftliches und Statistik über Schwefelsäure. Die wirthschaftliche Bedeutung der H_2SO_4 liegt darin, dass sie die Grundlage der ganzen chemischen Industrie bildet, dass ihre Fabrikation in grossem Massstabe die Entwickelung der heutigen Industrie ermöglichte, und dass nur wenige Industriezweige ohne die Mitwirkung der H_2SO_4 betrieben werden.

Herstellungskosten der Schwefelsäure.

I. Aus Rohschwefel:

Zeit	Ort	Nähere Umstände	Herstellungskosten von 100 kg H_2SO_4 in Form von	
			Kammersäure	mässig konzentrirter Säure
Vor 1740	England	Unter Glasglocke	—	8 820 Mk.
1740	London, Ward	Mit Retorten	—	441 „
1797	Glasgow	Kleine Bleikammern	—	64 „
1867	Marseille	Bleikammern	6,80 Mk.	—
1886	New-York u. Philadelphia	Als Säure von 50° Bé.	4,40 „	—
1888	Ebendort	Als Säure von 60° Bé.	5,98 „	—
1891	Atlanta, Georgia	Als Säure von 50° Bé.	4,44 „	—
1892	Verein. Staaten Amerikas	Als Säure von 48° Bé.	6,20 „	—

II. Aus Schwefelkies.

Zeit	Ort	Nähere Umstände	Herstellungskosten von 100 kg H_2SO_4 in Form von	
			Kammersäure	mässig konzentrirter Säure
1867	Belgien	Pyrit mit 35 % S	5,16 Mk.	—
1876	Frankreich	Pyrit mit 35 bis 40 % S	4,46 „	4,52 Mk.
1885	Ebendort, l'Oseraie	Kammersäure von 50° Bé.	2,26 „	—
1874	England, Newcastle	Ohne Glover und Gay-Lussac	3,67 „	—
1874	Ebendort	Mit Glover, ohne Gay-Lussac	4,40 „	—
1873	Ebendort	Mit Glover und Gay-Lussac	3,60 „	—
1876	Ebendort	Mit spanischem Pyrit	2,37 „	—
1889	Ebendort, Lancashire	Spanischer Pyrit 49,55 % S	2,31 „	—
1881	Deutschland, Mannheim	Rio Tinto-Pyrit	2,48 „	2,82 „
1889	Ebenda	Als Glover-Säure 142° Tw.	2,20 „	—
1886	Verein. Staaten Amerikas	Säure von 50° Bé.	3,80 „	—
1892	Ebenda	Säure von 50° Bé.	3,37 „	—

Als Muster für die Aufstellung der Berechnung mag hier nur die eine angeführt werden:

100 kg 66grädige Säure aus Rio Tinto-Pyrit mit 48,5 % S erforderten (mit Glover- und Gay-Lussac-Thurm):

71 bis 72 kg Pyrit zu 1,90 Mk. die 100 kg	1,36 Mk.
2,06 kg HNO_3 36 ° Bé. zu 30 Mk. die 100 kg . .	0,62 „
3,91 „ Saarkohle für den Betrieb zu 1,20 Mk. die 100 kg	0,05 „
21,36 „ Kesselkohle für Dampf zu 1,15 Mk. . . .	0,25 „
Löhne am Kammerbetrieb	0,10 „
Reparaturen	0,10 „
16 kg Kohlen am Platinkessel zu 1,20 Mk. die 100 kg	0,19 „
Arbeitslohn und Reparaturen daran	0,15 „
100 kg 66grädige Säure	2,82 Mk.

Ausser den Fabrikationskosten sind noch die Verpackungskosten zu berücksichtigen, die bei Anwendung von Glasflaschen sich auf etwa 4 Mk. für 100 kg Säure stellen.

Die Versendung der H_2SO_4 geschah früher allgemein in Flaschen aus Glas oder Steinzeug von etwa 50 cm Höhe und 50 cm grösstem Durchmesser. Man benutzt diese Verpackungsart auch jetzt noch vielfach im Inlande. Jede Flasche ist in einen Korb eingebettet, dessen Boden gut versichert ist. Sie fasst 70 bis 110 kg H_2SO_4, je nach ihrer Grösse.

Geschieht die Versendung auf Kanälen, wie z. B. im Norden Frankreichs, so kann man die H_2SO_4 in ausgebleiten Schiffsräumen transportiren. Kuhlmann hat dafür besondere stabile Kähne konstruirt, Fig. 53.

Fig. 53. Kahn zum Transport von Schwefelsäure. Querschnitt.

Für die Versendung mit der Eisenbahn benutzte die Ocker-Hütte für 60grädige Säure Pb-Cylinder von 7½ t Fassungsvermögen.

In England benutzte man um 1880 ebenfalls zugelöthete Pb-Kisten von kubischer oder oblonger Form, die etwa 100 kg Säure fassten. Und zwar wählte man dazu gern Pb, welches ½ bis ¾ % Antimon enthielt. Reines Pb hält sich nicht so gut.

Säure, welche stärker als 57 ° Bé. ist, kann man aber auch in schmiedeisernen Gefässen versenden (Balmain und Menzies 1870). Man hat dafür besondere Kesselwaggons konstruirt.

Aus den nordfranzösischen Fabriken wurden 1883 grosse Mengen in Pt auf 66 ° Bé. konz. H_2SO_4 in schmiedeisernen Trommeln von 3 bis 4 mm Wandstärke nach Südamerika verschickt. Der Verschluss wurde mit Pb verlöthet. Diese Trommeln von etwa 60 cm Höhe und 40 cm Durchmesser hielten sich so gut, dass sie in Buenos-Ayres als Spiritusfässer weiter benutzt wurden.

Um das Verschicken flüss. H_2SO_4 überhaupt zu vermeiden, schlugen Vorster und Grüneberg (D.R.P. Nr. 24748 v. 3. Juni 1883, Fr. Br. 156567 v. 16. Juli 1883, Ch. Ind. **1883**. 336; **1884**. 83) vor, die H_2SO_4 von Kieselguhr aufsaugen zu lassen. 1 Gewichtstheil Kieselguhr, von seiner Grubenfeuchtigkeit befreit, nimmt 3 Gewichtstheile H_2SO_4 von 66 ° Bé. auf und gibt damit eine Masse, welche sich leicht in Fässer verpacken lässt.

A. Rickmann (D.R.P. Nr. 45723 v. 5. Febr. 1888, Ch. Ind. 1889. 32) will dasselbe Ziel erreichen durch Vermischung mit entwässerten Phosphaten.

Rauchende H_2SO_4 wird nur in Glasflaschen verschickt und wird dadurch sehr vertheuert.

SO_3 wird sehr bequem in zugelötheten Kisten aus verzinntem Eisenblech verpackt. Solche Kisten enthalten 50 bis 60 kg Anhydrid, welches zu 2,50 Mk. bis 1,90 Mk. für 1 kg verkauft wird. Wegen der leichten Versendbarkeit des SO_3 hat dessen Fabrikation eine grosse Zukunft.

Schwefelsäurestatistik. Die offizielle Statistik erfasst hauptsächlich die Produktion der fiskalischen Werke, während über die Produktion der privaten Fabriken nur lückenhafte Angaben vorliegen.

Deutsches Reich nach der offiziellen Statistik:

Jahr	Menge in t	Werth in 1000 Mk.	Preis für 1000 kg Mk.	Jahr	Menge in t	Werth in 1000 Mk.	Preis für 1000 kg Mk.
1880	156 052	8 487	55,90	1891	464 551	15 437	33,79
1885	343 295	13 468	39,23	1892	479 393	14 149	
1890	460 081	14 991	32,88	1893	506 624	14 928	

Die Mengen sind in dieser Statistik als „englische H_2SO_4" mit etwa 94 % H_2SO_4 ausgedrückt. Die Preise sind Nettopreise; die Bruttopreise können je nach der Verpackung mehr als das Doppelte betragen. Die Preise waren in Preussen allein um etwa 1 Mark für die Tonne niedriger.

Wie gross die Mengen H_2SO_4 sind, welche sich der offiziellen Statistik entziehen, erhellt aus folgender Tabelle, welche Verfasser ähnlich berechnet hat, wie R. Hasenclever (Ch. Ind. **1884**. 78; **1892**. 71) es für 1882 und 1890 ausgeführt hat. Die Schwefelsäure-Mengen sind ausgedrückt als wirkliche H_2SO_4.

Schwefelsäureproduktion im Deutschen Reiche. (In Tonnen H_2SO_4.)

Jahr	Aus Schwefelkies: deutschem, franz. und italienischem: Menge in t	%	H_2SO_4 in t	spanischem und portugiesischem: Menge in t	%	H_2SO_4 in t	ungarischem u. norwegischem: Menge in t	%	H_2SO_4 in t	Aus gemischten Erzen H_2SO_4 in t	Aus Zinkblende H_2SO_4 in t	Aus Schwefel und Gasreinigungsmasse H_2SO_4 in t	H_2SO_4 im Ganzen in t
1880	100 000	108	108 000	61 600	129	79 460	7 000	119	8 330	29 000	20 000	500	245 290
1885	102 400	111	113 660	100 000	131	131 000	16 300	125	20 380	31 260	48 000	4 000	348 300
1890	127 200	113	143 740	177 600	134	237 980	7 300	130	9 490	34 120	58 820	7 810	491 960
1891	134 300	114	153 100	204 000	134	273 360	7 300	130	9 490	33 000	60 000	7 500	536 450
1892	122 000	114	139 080	185 300	134	248 300	5 400	130	7 020	33 000	62 000	7 000	496 400

Hierzu wurde an Natriumnitrat (95 %) verbraucht:

Jahr	In % des verbrannten S	In % der erzeugten H_2SO_4	Menge t
1880	5.5	1.796	4 405
1885	5	1,633	5 688
1890	4,5	1,469	7 227
1891	4	1,306	7 006
1892	4	1,306	6 483

Die Produktion der rauchenden Schwefelsäure hat in den letzten Jahren beträchtlich abgenommen. An ihrer Stelle nimmt die Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid beständig an Bedeutung

zu. Nach der Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen wurden an rauchender Schwefelsäure im Deutschen Reiche erzeugt:

Jahr	1880	1884	1886	1890	1891	1892	1893
t	1 108,5	9 351,7	3 442	3 963	3 082	3 343	11 166

Preise für rauchende Schwefelsäure (incl. SO_3):

1886: 52,70 Mk. für 1 t 1891: 207,15 Mk. für 1 t 1893: 56,11 Mk. für 1 t
1890: 81,01 „ „ 1 „ 1892: 150,40 „ „ 1 t

Dies zeigt, wie rasch die Produktion von SO_3 zunimmt.

Die Einfuhr und Ausfuhr von H_2SO_4 betrug nach der Statistik des Deutschen Reiches in Tonnen zu 1000 kg:

Im Jahre	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in t	Werth in 1000 Mk.	Menge in t	Werth in 1000 Mk.
1880	10 258,3	923	7 730,7	734
1885	6 379,7	478	17 347,7	1 388
1890	8 801,3	704	16 876,7	1 349
1891	7 189,2	539	16 625,0	1 247
1892	6 934,3	485	20 343,0	1 424
1893	5 746,9	402	18 112,1	1 268

Hiernach lässt sich der H_2SO_4-Verbrauch im Deuschen Reiche leicht berechnen.

Oesterreich-Ungarn nach offizieller Statistik:

Jahr	Produktion				Oesterreich-Ungarn				
	in Oesterreich		in Ungarn		Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch in t
	Menge in t	Werth in fl	Menge in t	Werth in fl	t	fl	t	fl	
1880	12 235	1 171 780	3 037	69 162	2 712	162 726	3 913	469 572	14 071
1885	11 559	499 358	2 642	37 800	3 666	109 980	3 895	350 532	13 972
1890	11 334	441 947	779		4 025	181 134	5 232	575 553	10 906
1891	12 268	374 577			2 689	134 470	3 953	397 255	
1892	11 038	315 433			1 909		2 855		

Grossbritannien. Die Grösse der H_2SO_4-Produktion in Grossbritannien kann nur aus der Menge des verbrauchten Schwefelkieses berechnet werden. G. Lunge hat dies in folgender Tabelle gethan (Ch. Ind. **1884**. 214), in welcher die Säuremengen auf reines H_2SO_4 berechnet sind, mit der von ihm selbst angegebenen Berichtigung:

Jahr	Schwefelsäure erzeugt			Schwefelsäure verbraucht		
	aus Pyrit	aus Rohschwefel	im Ganzen	zu Sulfat	anderweitig	im Ganzen
1878	747 900	54 000	801 900	417 406	330 494	747 900
1880	771 771	63 000	834 771	501 612	270 159	771 771
1883	815 574	55 000	870 574	484 252	331 322	815 574

Bei Berechnung dieser Tabelle setzte Lunge 100 Pyrit = 130 H_2SO_4 und Salz = 4 Pyrit oder 100 Salz = 75 H_2SO_4.

Die Pyritsäure wird fast ausschliesslich zur Sulfat- und Düngerfabrikation verbraucht, nur ein kleiner Theil wird exportirt.

Von anderen Ländern wurden um das Jahr 1890 folgende Mengen H_2SO_4 erzeugt und verbraucht, in Tonnen zu 1000 kg:

Land	Produktion	Import	Export	Konsum abgerundet
Frankreich	234 000	3 546	5 687	232 000
Italien	46 295	312	—	47 000
Schweiz	—	2 439	203	—
Schweden	2 124	611	—	2 800
Spanien	—	4 155	—	4 200
Canada	4 964	—	—	5 000
Vereinigte Staaten Amerikas	500 000	—	—	500 000
China	—	69	—	—

Schwefelsäureproduktion der Erde. Die Vereinigten Staaten führten 1880 im Ganzen 105 097 t Rohschwefel und 169 t Schwefelblumen und Stangenschwefel aus Italien, Japan und anderen Ländern zum Verbrauch ein, wovon hier nur der erste Posten in Betracht kommt.

Die S-Ausfuhr aus Sizilien betrug 274 136 t, wovon 96 472 t nach den Vereinigten Staaten gingen, so dass für den europäischen Verbrauch 177 664 t übrig blieben. Für diesen Verbrauch nehmen wir folgende Vertheilung an:

0,5 zur Landwirthschaft (Weinkultur),
0,3 zur Fabrikation von Schiesspulver,
0,1 zur Fabrikation von H_2SO_4,
0,1 zu Schwefelkohlenstoff, Ultramarin und anderen Zwecken.

Die spanische und griechische S-Produktion kommt nicht in Betracht, da dieselbe fast ganz im Inlande zur Weinkultur und Fabrikation von Schiesspulver verbraucht wird. Ebenso können wir die kleine Menge Schwefelkies vernachlässigen, welche zur nassen Cu-Extraktion verbraucht wird.

Danach ergibt sich folgende Uebersicht für das Jahr 1880:

Ort und Rohmaterial	Ausbringen %	Schwefelsäure-Produktion in t H_2SO_4	Salpeterverbrauch	
			In % des verbrannten Schwefels	Menge in t
Vereinigte Staaten Amerikas:				
105 097 t Rohschwefel (95 %)	285	299 500		
22 000 t Pyrit	125	27 500		
Vereinigte Staaten 1880		327 000	6,5	7 300
Länder Europas:				
17 766 t Schwefel	285	50 600		
1 091 000 t Pyrit	130	1 418 300		
202 000 t Zinkblende, Gemischte Erze und Gasreinigungsmasse	—	54 600		
Europa 1880		1 523 500	5	25 700
Auf der Erde 1880		1 850 500	5,27	33 000

Im Jahre 1890 führten die Vereinigten Staaten von Nordamerika 131086 t Rohschwefel und 191 t Schwefelblumen und Stangenschwefel aus Italien, Japan, holländisch Ostindien und anderen Ländern zum Verbrauch ein, wovon hier nur der erste Posten in Betracht kommt.

Die S-Ausfuhr aus Sizilien betrug 364363 t, wovon 109558 t nach den Vereinigten Staaten gingen, so dass für den europäischen Verbrauch 254805 t übrig blieben. Hierfür nehmen wir dieselbe Vertheilung an, wie für 1880.

Danach ergibt sich folgende Uebersicht für das Jahr 1890:

Ort und Rohmaterial	Ausbringen %	Schwefelsäure-Produktion in t H_2SO_4	Salpeterverbrauch	
			In % des verbrannten Schwefels	Menge in t
Vereinigte Staaten Amerikas:				
131 086 t Rohschwefel (95 %) . . .	285	373 600		
224 431 t Pyrit	130	291 700		
Vereinigte Staaten 1890		665 300	5,5	12 600
Länder Europas:				
25 480 t Schwefel	285	72 600		
1 499 580 t Pyrit	132	1 979 400		
391 000 t Zinkblende, Gemischte Erze und Gasreinigungsmasse	—	100 600		
Europa 1890		2 152 600	4,5	32 600
Auf der Erde 1890		2 818 000	4,74	45 200

Nebenzweige der Schwefelsäurefabrikation.

Der wichtigste Nebenzweig der H_2SO_4-Fabrikation ist unstreitig die Gewinnung des Cu aus den Pyritabbränden auf nassem Wege. Ja, die Compagnie d'exploitation des minerais de Rio Tinto, welche sich um 1881 bildete, wollte die Cu-Extraktion aus ihren Pyriten geradezu zum Hauptzweck ihrer Unternehmung machen, und die Fabrikation der H_2SO_4, der Soda und des Chlorkalkes etc. nur als Nebenzweige betrachten. Zur Cu-Extraktion eignen sich am besten Abbrände, welche 3 bis 4 % Cu enthalten. Dieselben werden mit etwas Pyrit und Kochsalz der chlorirenden Röstung unterworfen. Die Cl-Verbindungen des Cu werden ausgelaugt und durch Fe gefällt. Bei geringerem Cu-Gehalt rentirt sich das Verfahren nicht mehr, bei höherem, z. B. 7 bis 8 % Cu, hatte man in Oker 1871 grosse Schwierigkeiten, indem die Röstöfen aus allen Fugen Dämpfe von Kupferchlorid ausstiessen (vergl. Wedding und Ulrich, Z. B. H. S. **19.** 298 und Lunge, Sodaindustrie **1**, 542).

Der Rückstand aus der Cu-Extraktion ist fast reines Eisenoxyd (Purple Ore) und wird auf Fe verhüttet, während die Pyritabbrände direkt nicht als Eisenerz zu benutzen gehen.

Die Extraktion von Zink aus den Pyritabbränden oder den Abfalllaugen der Cu-Extraktion ist mehrfach versucht worden. Die vorgeschlagenen Methoden sind aber meistens zu theuer.

Die Gewinnung des Thalliums findet fast ausschliesslich aus dem Flugstaub der Meggener Kiese statt. Schaffner in Aussig (W. J. **1871**. 1) beschreibt dieselbe wie folgt: Man richtet hinter den Röstöfen besonders grosse Flugstaubkammern ein, in denen der Flugstaub sich absetzt. Derselbe ist durch Eisenoxyd roth gefärbt, enthält viel As_2O_3, Ferrisulfat, etwas ZnO, PbO, Spuren von Sb, Ag,

Thalliumsulfat etc. (Carstanjen, W. J. **1868.** 10, fand darin 3,5 % Tl; Nietzki, W. J. **1876.** 4, nur 0,1 bis 0,2 %, ausnahmsweise bis 1 % Tl.)

Der Flugstaub wird mit sehr verd. H_2SO_4 gekocht. Aus der Lsg. wird das Tl als Chlorür gefällt, in Sulfat übergeführt und mehrere Male gereinigt. Das reine Thalliumchlorür wird mit Zn reduzirt, in Leuchtgas eingeschmolzen und in luftfreiem H_2O oder in Zinksulfatlsg. aufbewahrt (Lunge, Sodaindustrie **1**, 589).

Nietzki fällt das Tl als Jodthallium. Andere Fabrikationsweisen (von Wöhler A. **164.** 74; Krause, D. **217.** 323) führt Lunge an.

Tl wurde 1862 von Crookes und Lamy entdeckt. Es ist ein weisses, sehr weiches Metall von 11,86 SG., schmilzt bei 290°, verflüchtigt sich in der Glühhitze und oxydirt sich an der Luft. AG Tl. = 408. Die lösl. Tl-Salze sind giftig.

Tl-Untersuchungen sind ausgeführt worden von E. A. Werner, Ch. N. **1886.** 52, Ch. Ind. **1886.** 262; B. Kosmann, Ch. Z. **1886.** 762; Ch. Ind. **1886.** 278; H. N. Warren, Ch. N. 55. 241, Ch. Ind. **1887.** 325; G. Neumann, A. **244.** 349; W. Feit, Z. anal. Ch. **1889.** 314.

Tl dient hauptsächlich zur Herstellung optischer Gläser. Lamy und A. Winkler stellten Gläser her bis zu 5,625 SG. und 1.965 Brechungsexponent, in denen K zum Theil durch Tl und Pb durch Bi ersetzt ist. Thalliumchlorat dient zur Erzeugung von Grünfeuer (vergl. Philipp in Hofmann's Ber. 1. 1020).

Ueber die Quantitäten, welche erzeugt wurden, ist nichts bekannt. Der Preis des Tl betrug 1874 noch 1063 Mk., 1884 aber nur 200 Mk. für 1 kg.

Die Gewinnung des Selens aus dem Flugstaub und dem Schlamm der Bleikammern lohnt sich am besten bei Anwendung der kiesigen Erze vom Harz (Mansfeld und Oker). In dem Schlamm einiger Harzer Fabriken soll bis 10 % Se enthalten sein, in dem Flugstaub der Eislebener Fabrik 9 %.

Se wurde 1817 von Berzelius in dem Schlamm der Gripsholmer H_2SO_4-Fabrik entdeckt, in welcher man Fahluner Kiese verarbeitete. Es findet sich auch in dem S der Solfataren von Neapel (nach Phipsen zu 0,264 %) und in einigen französischen Schwefelkiesen, z. B. demjenigen von Sain-Bel bei Lyon (Lunge, Ch. Ind. **1883.** 128); aber auch in den spanischen von Rio Tinto. Ein Theil des Se bleibt in der H_2SO_4 gelöst und geht in die HCl über (vergl. die Arbeit des Verf. in D. 1876. **221.** 356). Nach Divers (Ch. N. **44.** 229) kommt Se neben Te in der H_2SO_4 vor, welche aus japanischem S fabrizirt wurde (0,37 g Te und 0,15 g Se in 1 l). Auch der Flugstaub enthielt nach Nakagawa reichliche Mengen Se (Ch. Ind. **1881.** 420).

Die älteren Darstellungsweisen des Se führt Lunge, Sodaindustrie **1**, 541 an. H. Bornträger (D. **248.** 505; Ch. Ind. **1883.** 160) beschreibt folgendes neuere Fabrikationsverfahren:

Man nimmt die Denitrirung der Nitrose und die Zuführung der HNO_3 in Kaskaden vor, und lässt durch den Glover-Thurm nur Kammersäure fliessen, so dass sich das Se aus dem Flugstaub in der Glover-Säure anreichert. Dieselbe sieht dann ziegelroth und trübe aus von ausgeschiedenem Se. Diese Glover-Säure setzt beim Klären einen rothen Schlamm ab, den man mit H_2O auswäscht und bei 100° trocknet. Die Analyse eines solchen Schlammes, der bei Verarbeitung spanischer Kiese von Rio Tinto erhalten wurde, ergab:

Eisenoxyd und Kieselsäure . .	8,20 %
Selen	12,60 „
Arsenige Säure	0,13 „
Schwefelsaures Blei	76,30 „
Kupfer, Thallium etc. u. Verluste	2,77 „
	100,00 %.

Dieser Schlamm wird in einer thönernen Retorte mit Vorlage in starker Rothglut bei Luftabschluss erhitzt, wobei das Se in metallischem Zustande in die Vorlagen sublimirt. Das Sublimat wird mit starker Natronlauge behandelt, um arsenige und selenige Säure zu entfernen, und mit H_2O ausgewaschen, wobei reines Se zurückbleibt, das sich vollständig in konz. H_2SO_4 löst.

Selen, AG. 79, hat ein Vol.-Gew. 4,26 bis 4,8, schmilzt bei 400° und siedet bei etwa 700°. Es bildet verschiedene allotropische Zustände, mit sehr merkwürdigen physikalischen Eigenschaften.

Die Gewinnung der übrigen seltenen Körper, welche im S, im Pyrit und in der Zinkblende in kleinen Mengen vorkommen: des Tellurs, des Galliums und des Indiums, hat noch keine industrielle Form angenommen.

Jurisch.

Salz.

Vorkommen. NaCl findet sich in grössten Mengen in gelöster Form im Meerwasser, in Salzseen und in Salzquellen; in sehr grossen Mengen aber auch in fester Form als Steinsalz und als Ausscheidungen aus salzhaltigen Gewässern in Folge natürlicher Verdampfung.

Meerwasser hat nicht überall denselben Salzgehalt, wie aus den unten folgenden Analysen ersichtlich ist.

Unter den Salzseen sind folgende die wichtigsten: Das Kaspische Meer, der Aralsee, der Balkaschsee und einige kleinere Steppenseen des turanischen Tieflandes; das Todte Meer, die Salzseen (Schotten) im südlichen Algier, der grosse Salzsee in Utah und der von Stanley entdeckte Salzsee von Katwee, 3200 Fuss über dem Meere, im Norden des Albert-Edward-Nyanza (Soc. Ch. Ind. **1890**. 734).

Deutschland besitzt einen kleinen Salzsee in der Nähe von Eisleben, welcher 1892 einen Theil seines Wassers in die Mansfelder Bergwerke ergossen hat.

Salzquellen und Salzflüsse finden sich in der Nähe von Steinsalzlagern oder in solchen Gegenden, in welchen Meerwasser verdampft ist und Salz an der Erdoberfläche zurückgelassen hat. Solch ein Salzfluss ist z. B. der Carisascha, welcher sich in den Eltonsee am Kaspischen Meere ergiesst (Lunge und Naville, 2. 26). Mehrere Salzflüsse finden sich im südlichen Algier. Das Wasser aus dem Rio ensalado in Pedernal (Chile) enthält nach F. Witting (Ch. Ind. **1883**. 335):

32,80 % NaCl (und andere Chloride)
7,92 „ Na_2SO_4
0,21 „ $CaSO_4$.

Ausführlicheres in G. Bischof, chemische und physikalische Geologie.

Steinsalz bildet sehr mächtige Lager in den jüngeren Schichten der Erdrinde. Mitunter ist es ganz rein und wasserklar, gewöhnlich aber ist es mit Thon, Gyps und Magnesiasalzen durchsetzt.

Deutschland besitzt ein sehr grosses, stellenweise 1500 m mächtiges Lager in der Triasformation, welches sich von Helgoland bis Inowrazlaw erstreckt, und welches namentlich in der preussischen Provinz Sachsen, um Stassfurt, Aschersleben und Erfurt (von etwa 900 m Mächtigkeit), auch zu Sperenberg bei Berlin (über 1000 m mächtig), zu Peine in Hannover, bei Segeberg in Holstein und bei Inowrazlaw bei Thorn ausgebeutet wird; ferner viele Salzlager im Teutoburger Walde, in Württemberg (Heilbronn) und im Rheinthal (Wyhlen); in Elsass-Lothringen bei Vic, Salzburg und Dieuze, Theile des grossen Salzlagers von Dombasle-Varangéville bei Nancy, und im südöstlichen Bayern (Berchtesgaden, Reichenhall).

Oesterreich-Ungarn hat stellenweise 500 m mächtige Salzlager in Tirol, Salzburg und Salzkammergut (Hall, Hallein, Hallstadt, Salzburg, Ischl, Aussee, Ebensee); ferner das grosse Steinsalzlager von Wieliczka, Bochnia, Laczko, Stebnik am Nordrande der Karpathen in Tertiärgebilden und die Lager von Szlatina, Rónaszék, Sugatag in der südlichen Abdachung derselben; endlich in Siebenbürgen die Salzlager von Désakna, Torda, Parajd, Maros-Ujvar und Viszakna ebenfalls im Tertiärgebirge.

Rumänien hat sehr ausgedehnte Salzlager am Südabhang der transsylvanischen Alpen, z. B. bei Slanic bei Brahowa.

Spanien besitzt in der Kreideformation ein Salzlager bei Cardona in Catalonien von 130 bis 170 m Mächtigkeit, welches an einigen Stellen zu Tage tritt.

Italien besitzt ebenfalls in der Salzregion Siziliens mehrere Steinsalzlager, welche aber nur wenig oder gar nicht ausgebeutet werden.

Die Schweiz hat eine Saline zu Bex in Waadt. Das Steinsalz ist hier zu ungefähr gleichem Gewicht mit Gyps gemengt und lithionhaltig (L. v. Balzberg, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenw. **1878**. 26). 1892 wurde ein neues Steinsalzlager entdeckt.

In Frankreich sind ausser dem schon erwähnten Steinsalzlager von Dombasle-Varangéville in Meurthe-et-Moselle im Kohlengebirge und Jurakalk noch eben solche vorhanden in den Departements Jura, Haute-Saône, Ariège und Basse-Pyrénées.

England besitzt ein sehr grosses Salzlager im Trias in Cheshire (Northwich, Droitwich), welches aber grösstentheils unter Wasser gesetzt ist, so dass es fast nur in Form von Salzsoole ausgebeutet wird (Soc. Ch. Ind. **1889**. 620). Ein anderes bei Middlesborough on Tees, 1863 aufgefunden.

Häufig kommt das Steinsalz zusammen mit Kohlenwasserstoffen, namentlich Petroleum, vor, so bei Peine in Hannover, in den Alpen, den Karpathen, an den schon erwähnten Orten im asiatischen Russland, in Syrien, Persien, an den Abhängen des Himalaya, in China, in Nordafrika, namentlich Algerien, in Abyssinien, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Canada und am Fusse der bolivianischen und peruanischen Anden. Man vergl. die Literatur in Hofmann's Ber. 1024 ff.

Während die grossen Steinsalzlager sich in einer gewissen Tiefe im Boden befinden, eingebettet in Sandstein, Thon und Muschelkalk oder Lehm, findet sich Kochsalz auch an vielen Orten an der Erdoberfläche, häufig mit Thon oder Mergel gemischt (Salzthon), bedeckt während der heissen Jahreszeit weite Strecken der Steppen am Kaspischen Meere und bildet selbst Berge in Syrien und Algerien.

Entstehung der Steinsalzlager. Die Entstehung der grossen Steinsalzlager der Tertiärzeit erklärt man sich in derselben Weise, in welcher man noch gegenwärtig die Bildung solcher Ablagerungen vor sich gehen sieht. Das einfachste Beispiel der Eindampfung bietet das Todte Meer, welches schon jetzt, namentlich am Südende, bedeutende Salzbänke aufweist. Das Rothe Meer mit 4,2 % Salzgehalt, einer Tiefe von 240 m und Jahresverdunstung von 2,5 m würde in 100 Jahren ausgetrocknet sein, wenn die Strasse von Bab-el-Mandeb geschlossen würde, und ein Salzlager von 5 m Mächtigkeit hinterlassen. Komplizirter ist der Vorgang in den sogenannten „Salzbuchten", Abschnürungen von Meeren, die keine Zuflüsse von süssem Wasser erhalten.

So hat z. B. das Kaspische Meer an seinem östlichen Rande eine Bucht, den Kara Boghaz, welche, mit ihrer Fläche von etwa 16.000 qkm in die Turkmenensteppe einschneidend, nur durch einen engen und flachen Kanal, welcher stellenweise nicht mehr als 200 m breit und 1 m tief ist, mit dem Hauptbecken des Meeres in Verbindung steht. Durch diesen Kanal strömt nun das Wasser mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 6 km in der Stunde in die Bucht ein, welche sonst keine Zuflüsse aufnimmt. Durch die Sommerhitze und die trockenen Steppenstürme, welche über die Bucht streichen, wird das Wasser darin mit solcher Schnelligkeit verdampft, dass das darin enthaltene Salz in fester Form sich absetzt. Die natürliche Folge dieses Prozesses ist nun, dass die Wassermasse des Kaspischen Meeres, dem beständig grosse Mengen süssen Wassers durch die Flüsse (namentlich Wolga und Ural) zugeführt werden, in ihrem Salzgehalt zurückgeht und immer mehr entsalzt wird, während im Kara Boghaz das ausgeschiedene Salz, dessen Menge Baer auf täglich 350,000 t schätzt, ein regelmässiges Salzlager bildet.

Würde der flache Kanal, welcher die Verbindung mit dem Kaspischen Meere bildet, durch irgend welche Umstände einmal geschlossen und die über den Salzablagerungen des Kara Boghaz stehende Mutterlauge ebenfalls zum Eintrocknen und Krystallisiren gebracht, so entstände dort ein Steinsalz- und Kalisalzlager von ganz ähnlicher Beschaffenheit wie dasjenige von Stassfurt.

Diese Vorgänge sind dadurch möglich geworden, dass der Oxus, welcher früher wenigstens mit einem Mündungsarm in den Kara Boghaz floss, jetzt als Amu-Darja in den Aralsee sich ergiesst.

Jedes auf diese Weise und ohne vulkanische Störung gebildete Salzlager besteht also aus Steinsalz und darüber gelagerten Mutterlaugensalzen, die wesentlich K- und Mg-Verbindungen enthalten (Abraumsalze). Wo diese letzteren Salze

fehlen, wie z. B. in Wieliczka, ist die Bildung des Lagers entweder vorzeitig unterbrochen worden, oder es sind durch spätere Ueberfluthungen die llösl. Mutterlaugensalze wieder fortgespült worden. (Man vergl. C. Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager etc. Halle **1887**; Ch. Z. **1887**; F. Fischer, Technologie **1889**. 368.)

Sekundäre Salzlager können durch Quellen und Salzflüsse und wiederholte Verdunstung ihres Wassers, auch des Meerwassers, entstehen (Steppensalz, Wüstensalz, Erdsalz am Kaspischen und Todten Meere, in Algier, bei Huacho, nördlich von Callao und bei Sechura in Nordperu).

In den Polargegenden findet sich auf den Eisflächen Salz in Körnerform, Rassol genannt (Wrangel), als Produkt eines Ausfrierungs- oder Verdampfungsprozesses.

Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser.

Die Zusammensetzung des Meerwassers in verschiedenen Gegenden wird beeinflusst durch die Beschaffenheit des Grundes und der Küsten, durch die Verdünnung des Meerwassers durch Flusswasser grosser Ströme, durch Verdunstung in der heissen Zone und durch Ausfrieren in den Polargegenden. Ausser den Chlorüren und Sulfaten der Alkalien und alkalischen Erden enthält das Meerwasser in kleinen Mengen die meisten derjenigen Körper gelöst, welche die feste Erdrinde zusammensetzen [1]).

Die Gesammtmenge der im Wasser einiger Meere und Seen gelösten festen, bei 100° getrockneten Bestandtheile ist folgende:

Ostsee	0,5			%	(Forchammer)
Kaspisches Meer	0,6	bis	1,62	„	„
Schwarzes Meer	1,58	„	1,77	„	„
Nordsee	3,0	„	3,5	„	„
Atlantischer Ozean . . .	3,5	„	3,6	„	„
Stiller Ozean	3,2	„	3,5	„	„
Mittelländisches Meer . .	3,3	„	3,8	„	„
Rothes Meer	4,3	„	4,5	„	„
Todtes Meer	22,3	„	23,0	„	„
Salzsee von Utah . . .	13,67			„	(Basset)
Salzsee von Katwee . . .	31,23			„	(Pappe)

Vollständige Analysen von Meer- und Seewassern sind ausgeführt worden von Frankland und Armstrong (Rivers Pollution Commission, 6. Bericht, London 1874), von Forchammer, Struve und Göbel, Calamai, Usiglio, Bibra, Basset, Pappe und Richmond, Kühl u. a. Siehe G. Bischof, Geologie; Sorel in Frémy's Encycl. 5. 357; Lunge und Naville, 2. 28; E. Pfeiffer, Kaliindustrie **1887**. 51; F. Fischer, Technol. 387. Es seien hier nur einige der wichtigsten angeführt:

---

[1]) Dass das Meerwasser z. B. Ag gelöst enthält, hat man dadurch bemerkt, dass die kupfernen Bodenbeschläge alter Schiffe mitunter einen Ueberzug von Ag trugen. C. A. Münster giebt in der Norsk Tekniak Tidsskrift, Kristiania 1892, 10. Februar (Soc. Ch. Ind. **1892**. 351) die Beschreibung eines Verfahrens, um auf galvanischem Wege Ag und Au aus dem Meerwasser zu gewinnen. Das Meerwasser des Kristiania-Fjords gab aus 100 l einen Verdampfungsrückstand von 1,83 kg, darin waren 19 bis 20 mg Ag und 5 bis 6 mg Au enthalten (Prometheus **1892**. 85).

	Kaspisches Meer	Schwarzes Meer	Ostsee nach Pfaff	Nordsee, Durchschnitt von sieben Stellen	Atlantischer Ozean, Durchschnitt von drei Stellen	Stiller Ozean, Mittel nach Bibra	Mittelländisches Meer, Durchschnitt von drei Stellen	Todtes Meer, Durchschnitt von fünf Stellen
Dichte		1,016	1,016	1,026	1,028	1,026	1,026	
Feste Salzmasse, Prozent	0,63	1,77	1,77	3,31	3,63	3,50	3.37	22,30
Wasser, Prozent	99,37	98,23	98,23	96,69	96,37	96,50	96,63	77,70
Die feste Salzmasse enthält Prozent:								
Chlornatrium	58,25	79,39	84,70	78,04	77,03	73,96	77,07	36,55
Chlorkalium	1,27	1,07	—	2,09	3,89	—	2,48	4,57
Chlorcalcium	—	—	—	0,20	—	—	—	11,38
Chlormagnesium	10,00	7,38	9,73	8,81	7,86	13,19	8,76	45,20
Bromnatrium . . . . . }	—	0,03	—	0,28	1,30	1,01	} 0,49	0,85
Brommagnesium . . . . }						—		
Calciumsulfat	7,78	0,60	0,13	3,82	4,63	4,63	2,76	0,45
Magnesiumsulfat	19,68	8.32	4,96	6,58	5,29	3,18	8,34	—
Kaliumsulfat	—	—	—	—	—	3,85	—	—
Calciumkarbonat . . . . }	3,02	3,21	0,40	0,18	—	—	0,10	—
Magnesiumkarbonat . . }			0,08					
Stickstoff und bituminöse Substanzen	—	—	—	—	—	—	—	1.00

Man sieht, dass das Wasser des Todten Meeres bereits den Charakter einer Mutterlauge angenommen hat.

1 cbm Meerwasser enthält im Durchschnitt:

26 bis 31 kg Chlornatrium
3 „ 7 „ Chlormagnesium
0,5 „ 6 „ Magnesiumsulfat
0,14 „ 6 „ Calciumsulfat
0,01 „ 1 „ Chlorkalium.

Man gewinnt diese Salze aus dem Meerwasser nach drei Methoden:
1. durch freiwillige Verdunstung in Salzgärten;
2. durch Ausfrieren des Wassers;
3. durch Eindampfen mittelst Brennmaterial.

1. Salzgewinnung durch freiwillige Verdunstung. Manche Salzseen scheiden während der heissen Jahreszeit so grosse Mengen Salz ab, dass es in Form einer Kruste den Boden bedeckt. Der Eltonsee am Kaspischen Meere liefert auf diese Weise jährlich 20000 t Salz. Grosse Mengen Salz werden auch aus dem Salzsee in Utah gewonnen. Im südlichen Russland benutzt man natürliche Becken zur theilweisen Eindampfung des Meerwassers, bis sich 2 bis 30 cm dicke Salzschichten abgelagert haben (Sorel). An den übrigen Seeküsten Europas bis zu 48° nördlicher Breite geschieht die Salzgewinnung in den Meersalinen durch systematischen Betrieb der Salzgärten. Solche Meersalinen werden betrieben: in Oesterreich an der Küste des Adriatischen Meeres in Dalmatien und Istrien, in Italien an der Küste

des Tyrrhenischen Meeres, in Frankreich an den Küsten des Mittelländischen Meeres und des Atlantischen Ozeans, in Spanien, in Portugal und in den Vereinigten Staaten (Geddes, N. Y.).

Die Meersalinen bestehen aus flachen Becken von 1 bis 1500 ha Oberfläche und 20 bis 40 cm Tiefe, welche durch niedrige Wälle in viele Abtheilungen getheilt sind. Man legt dieselben gern im mittleren Meeresniveau an, um sie während der Flut mit Meerwasser zu füllen, und um die Mutterlauge — wenn man dieselbe nicht weiter verarbeiten will — während der Ebbe ins Meer zurückfliessen zu lassen. Das Meerwasser durchströmt die einzelnen Abtheilungen, indem es gleichzeitig unter dem Einfluss der Sonnenwärme und der Winde verdunstet. In dem Maasse, wie die Konzentration fortschreitet, fallen diejenigen Salze aus, deren Löslichkeitsgrenze erreicht ist. Der fortschreitenden Volumenreduktion entsprechend wählt man die hinteren Abtheilungen kleiner als die vorderen. Der Boden der Becken wird in den französischen Salinen durch festgestampften Lehm oder Thon, in den portugiesischen (z. B. zu Setubal) durch Konfervenfilz (Microcoleus corvium) gebildet.

Das Meerwasser tritt mit 3,5 bis 3,8° Bé. in die grossen vorderen Abtheilungen des Salzgartens ein und lässt während der fortschreitenden Konzentration anfangs nur Eisenoxyd und kohlensauren Kalk fallen; bei 16 bis 20° Bé. scheiden sich erhebliche Mengen Gyps aus. Diese Gypsausscheidung nimmt aber rasch ab und hört bei 30° Bé. ganz auf. Bei 25° Bé. beginnt das Chlornatrium auszukryst. 1000 l Meerwasser sind dann bereits auf etwa 112 l Soole eingeengt. Um das Einernten des Salzes möglichst zu erleichtern, lässt man diese Soole von 24 bis 25° Bé. in die kleinsten Abtheilungen mit besonders fest gestampftem Thonboden, die sogen. „Salzbeete", fliessen, die mitunter sogar auscementirt sind. In den besteingerichteten Salinen, wie z. B. in denjenigen von Giraud und Berre, liegen die Salzbeete etwas höher als die vorhergehenden Abtheilungen, so dass die Soole durch Pumpen gehoben werden muss. In den Salzbeeten bewegt sich die Soole nur in 10 cm hoher Schicht und lässt, indem sie sich bis auf 27° Bé. konz., das Kochsalz erster Qualität fallen, welches nur sehr geringe Beimengungen von Magnesiumsulfat und Chlormagnesium enthält und als Speisesalz benutzt wird. Von 27 bis 29° Bé. fällt ein feinkörnigeres Salz aus, in welchem die genannten Verunreinigungen etwas mehr hervortreten und welches an chemische Fabriken abgegeben wird. Das von 29 bis 32,5° Bé. ausfallende Salz, dem auch etwas Bromnatrium beigemischt ist, wird zum Pökeln verwendet.

Aus 1000 l ursprünglichen Meerwassers, welche jetzt auf etwa 23 l Mutterlauge von 32,5° Bé. eingeengt worden sind, hat man auf diese Weise etwa 80 bis 85% des darin enthaltenen Chlornatriums gewonnen, und damit ist die direkte Kochsalzausbeute beendigt. Man kann jedoch durch Zusatz von Chlorcalcium oder Chlormagnesium noch mehr Salz zum Ausfallen bringen (G. Hazlehurst, Engl. Pat. 3015 v. 9. Febr. 1884).

Beim weiteren Verdunsten ergeben sich zwischen 32,5 und 35° Bé. die „gemischten Salze", welche hauptsächlich aus Chlornatrium und Magnesiumsulfat in wechselnden Verhältnissen bestehen und welche nach einem besonderen Verfahren verarbeitet werden.

Die Mutterlauge von 35° Bé. setzt, besonders in kalten Nächten, fast reines Magnesiumsulfat ($MgSO_4 + 7aq$) ab und geht dadurch auf 33 bis 34° Bé. zurück. Diese Mutterlauge, von welcher 1 cbm Meerwasser nur 16 l hinterlässt, wird entweder ins Meer abgelassen, oder noch weiter auf Kalisalze verarbeitet.

Der ganze Salinenprozess dauert etwa 150 Tage, davon entfallen etwa 50 Tage auf die Verdampfung in den Salzbeeten. Man rechnet, dass in guter Jahreszeit täglich 6 bis 7 mm H_2O verdampfen, bei heissen und trockenen Winden kann die Verdampfung auf 1 cm täglich steigen, so dass dann von 1 ha Oberfläche 100 cbm Wasser verdunsten. In den Salzbeeten scheidet sich im Juli und August täglich eine Salzschicht von etwa 1 mm Dicke aus, so dass man am Ende der Betriebszeit eine Salzschicht von 30 bis 55 mm Stärke, oder von je 1 ha Salzbeet etwa 800 t Kochsalz erntet. Genauer rechnet man, dass 1 qm bei 10 mm hoher Salzschicht 14 kg Salz liefert. Man lässt die Mutterlauge ab und schaufelt das Kochsalz zu Haufen von je 7 bis 8 t, in welchen es durch gelegentlichen Regen von dem grössten Theil der Mutterlauge und des Chlormagnesiums befreit wird.

Eine genaue Beschreibung der Meersaline von Giraud in Südfrankreich hat Usiglio (Ann. de Chimie et de Physique 27. 3), der Fabrikation von Seesalz überhaupt, wie sie sein soll, hat Toselli in Marseille (Fr. Br. 155405 v. 11. Mai 1883) geliefert. Man vergl. auch: Lunge und Naville II. G. Lunge, Chem. Ind. **1883**. 225; Sorel in Frémy's Encycl. 5. 359; F. Fischer, Techn. 388; Teplow und Glasenapp, Riga'sche Industrieztg. **1889**. 170; über Gewinnung von Salz in China: L. Coldre, Ann. des mines 1891; Industries **12**. 53; Britische Konsulatsberichte über die Salzgewinnung in Peru (Soc. Ch. Ind. **1890**. 666); über russische Salzindustrie im Board of Trade Journ., Sept. **1892**. 263.

In folgender Tabelle sind einige Analysen des so gewonnenen Kochsalzes zusammengestellt:

(Tabelle siehe Seite 217.)

Verarbeitung der gemischten Salze. Die bei 32,5 bis 35° Bé. sich ausscheidenden Salze werden durch Zusatz von Kochsalz oder von Bittersalz dahin korrigirt, dass sie die Zusammensetzung $2NaCl + MgSO_4$ besitzen. Dieses Gemisch wird zu einer Lauge von 30° Bé. gelöst und mit einer Carré'schen Eismaschine auf −6° abgekühlt. Dadurch findet dann eine Umsetzung statt in $Na_2SO_4 + MgCl_2$. Die Glaubersalzkryst. werden durch Ausschleudern von der Chlormagnesiumlauge getrennt und nach einem besonderen Verfahren entwässert. (Man vergl. Balard, Merle und Péchiney in Wagner's Jahresbericht **1868**. 285; **1880**. 271 und Sorel in Frémy's Encycl. 5. 417.)

Verarbeitung der Mutterlauge. Die Mutterlauge von 35° Bé., welche in der Winterkälte viel Bittersalz auskryst. lässt, kann nach der Methode von Merle in einem Porion'schen Ofen etwas eingedampft werden, bis sie bei 80° eine Dichte von 34° Bé. aufweist. Wird sie dann mit einer heissen Chlormagnesiumlsg. von 40° Bé. vermischt, so scheidet sich sofort ein Salzgemisch von Chlornatrium und Magnesiumsulfat aus. Dieses wird von der heissen Lauge getrennt,

Analysen von Meersalz.

	Aus Portugal von Setubal			Aus Spanien		Aus Süd-Frankreich von Berre bei Giraud			Aus West-Frankreich			Aus Italien	
	I. Sorte	II. Sorte	III. Sorte	von Cadix	von Figueras	I. Sorte: Speisesalz	II. Sorte: Fabriksalz	III. Sorte: Pökelsalz	Ile de Ré	Ile d'Oléron	Marennes	San Felice	Trani
	Berthier			Roux		Naville			Roux		Berthier	Schrötter und Pohl	
Chlornatrium	95,19	89,19	80,09	93,585	96,664	97,100	94,212	91,217	87,831	91,076	89,012	95,91	96,50
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—	Spur	0,122	—	—	—	—	—
Chlormagnesium	—	—	—	0,327	0,234	0,100	0,377	1,300	0,498	0,638	0,517	0,46	0,50
Magnesiumsulfat	1,69	6,20	7,27	0,213	0,245	0,221	0,506	0,612	0,153	0,216	0,381	0,40	0,51
Calciumsulfat	0,56	0,81	3,57	0,630	0,650	1,115	0,621	0,440	1,110	1,140	1,260	0,49	0,45
Unlösliches	0,11	0,20	0,20	0,060	0,120	0,050	0,030	0,050	0,914	0,230	0,350	1,16	0,07
Wasser	2,45	3,60	8,36	5,180	2,070	1,400	4,201	5,758	9,425	6,682	8,470	2,58	2,42
	100,00	100,00	99,49	99,995	99,983	99,986	99,947	99,499	99,931	99,982	99,990	101,00	100,45

welche beim Abkühlen künstlichen Carnallit, $KCl,MgCl_2 + 6H_2O$, in Form eines feinen Pulvers fallen lässt. Dieser Carnallit wird durch eine geringe Menge kaltes H_2O zersetzt, indem Chlormagnesium in Lsg. geht und ein Chlorkalium mit 65 bis 82 % KCl zurückbleibt.

Um jedoch an Brennmaterial zu sparen, verfährt man neuerdings wie folgt: die Mutterlauge von 35° Bé. wird auf auscementirten Salzbeeten der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis sie 37° Bé. zeigt. Dabei fällt ein Salzgemisch aus, welches wesentlich aus Chlornatrium und Bittersalz besteht, welches aber auch etwa 55 % des vorhandenen K in Form von Kainit ($K_2SO_4,MgSO_4,MgCl_2 + 6H_2O$) enthält. Aus diesem „Sommersalz“ erhält man durch Umkryst. reinen Kainit, der durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren ein Gemisch aus Kaliumsulfat und Kainit mit 80 % K_2SO_4 liefert.

Die Mutterlauge der Sommersalze verliert durch künstliche Abkühlung und später durch Eindampfen den grössten Theil ihres Chlornatriumgehaltes. Sie wird dann heiss mit Chlormagnesiumlauge vermischt, wodurch der Rest des vorhandenen K in Form von Carnallit ausfällt.

Die Mutterlauge vom Carnallit, von etwa 38° Bé., kann dann auf Br verarbeitet werden.

Salzgewinnung durch Ausfrieren. Eine Lsg. von Kochsalz spaltet sich durch Frost, indem fast reines H_2O kryst. und eine reichhaltigere Soole zurückbleibt. Entfernt man das Eis und setzt die Soole von neuem der Kälte aus, so kann man dieselbe so weit anreichern, dass sich schon durch schwaches Eindampfen Kochsalz ausscheidet. Um ein reineres Salz zu erhalten, setzt man der Soole vor dem Eindampfen gelöschten Kalk zu, wodurch Gyps ausgefällt wird. Das dann ausfallende Kochsalz ist nur durch Chlorcalcium und Chlormagnesium verunreinigt, und wird durch Absickern und Abspülen davon gereinigt. Das Verfahren wird in Nordrussland und Sibirien ausgeführt (Ch. Ind. **1894**. 212). Ein solches, am Ochotskischen Meere gewonnenes Salz enthielt nach Muspratt:

Chlornatrium . . .	77,60 %
Chlormagnesium . .	1,66 „
Chlorcalcium . .	0,94 „
Natriumsulfat . . .	13,60 „
Unlösl.	6,20 „
	100,00 „

Salzgewinnung unter Benutzung von Brennmaterial. In der Normandie (zu Avranchin), in Holland und in England an der Süd-, West- und Ostküste, namentlich zu Lymington [1]) und Ulverstone wird das Meerwasser entweder direkt, oder nachdem es in Salzgärten etwas konz. worden ist, dazu benutzt, um natürlich ausgeschiedenes Meersalz oder salzhaltiges Erdreich oder auch, um Steinsalz aufzulösen. Die dadurch erhaltene konz. Salzsoole wird in flachen schmiedeisernen Pfannen mit Unterfeuer eingedampft. Das ausfallende Sudsalz wird einige Zeit der Wirkung der Wasserdämpfe ausgesetzt, wodurch es von Mg- und Ca-Verbindungen möglichst befreit wird. Henry theilt folgende Analysen solcher Sudsalze mit:

[1]) Nicht zu verwechseln mit Leamington in Warwickshire, Mineralbad.

	Von Lymington	Aus Schottland bestes	Aus Schottland ordinäres
Chlornatrium	93,70	97,50	93,55
Chlormagnesium	1,10	1,15	1,80
Magnesiumsulfat	3,30	0,45	1,75
Calciumsulfat	1,50	1,20	1,50
Unlösliches	0,40	0,40	0,40
	100,00	100,70	99,00

Die Analysen von zwei anderen Sudsalzen aus Meerwasser nach L. Schneider, finden sich in den „Fortschritten der Chemie“ **1884**. 2031.

Steinsalz.

Das Steinsalz wird entweder durch Tagebau (Cardona), oder durch wirklichen Bergbau (Wieliczka, Stassfurt, Dombasle-Varangéville) gewonnen, oder es wird in Form von Salzsoole ausgebeutet (Cheshire). Das Steinsalzlager von Wieliczka wird schon seit 1040 abgebaut. Es enthält in den oberen Schichten Grünsalz und darunter das reinere Szybikersalz. Das Steinsalzlager von Stassfurt wurde erst 1839 entdeckt. Die Bildung desselben hat mindestens 10000 Jahre erfordert, wie man aus den 8 bis 9 cm starken Jahresschichten und seiner Mächtigkeit von etwa 900 m berechnen kann. Eine Beschreibung der Lagerungsverhältnisse findet sich in Frémy's Encycl. 5. und in der dort S. 413 angeführten Literatur. Man vergl. auch Karsten, Salinenkunde I.; G. Bischof, Geologie. Rammelsberg, Mineralchemie **1875**, F. Bischoff (Steinsalzbergwerk bei Stassfurt **1875**. 28), Lunge und Naville (2. 47), F. Stolba (Ch. Ind. **1880**. 209) und F. Fischer (S. 391) haben Analysen mehrerer Steinsalzsorten zusammengestellt. Hier mögen einige derselben und einige andere folgen:

Analysen von Steinsalz.

	Deutschland								Spanien
	Stassfurt		Inowrazlaw [3]	Schwäbisch-Hall [4]	Berchtesgaden [5]		Vic [5]		Cardona [5]
	[1]	[2]			weiss	gelb	hellgrau	grau	
Chlornatrium	94,57	97,55	96,439	99,63	99,85	99,92	97,80	90,30	97,871
Chlorkalium	—	—	—	0,09	Spur	—	—	—	—
Chlorcalcium	—	—	—	0,28	Spur	—	—	5,00	0,138
Chlormagnesium	0,97	—	—	—	0,15	0,07	—	—	0,138
Natriumsulfat	—	0,43	—	—	—	—	—	—	—
Kaliumsulfat	—	—	—	—	—	—	—	2,00	—
Calciumsulfat	0,89	1,01	0,821	—	—	—	0,30	—	0,880
Magnesiumsulfat	—	0,23	0,069	—	—	—	—	—	—
Unlösliches	3,25	—	2,533	—	—	—	1,90	—	0,850
Wasser	0,22	0,30	0,138	—	—	—	—	0,70	0,123
	99,90	99,52	100,000	100,00	100,00	99,99	100,00	98,00	100,000

[1]) Würtz II. 2. 1511. — [2]) Ochsenius. — [3]) Jurisch. — [4]) Bischof. [5]) Wagner und Gauthier.

	Oesterreich					Frankreich		England	
	Wieliczka[1])			Hall in Tirol[2])	Hallstatt[3]) (Knistersalz)	Dombasle-Varangéville[4])		Northwich[5])	Cheshire[6])
	Grünsalz		Szybiker Salz						
Chlornatrium	90,23	92,017	97,901	91,78	98,14	93,836	91,48	98,047	98,30
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	0,048	1,82	0,130	—
Chlormagnesium	0,45	—	—	0,09	—	0,093	—	0,166	0,05
Natriumsulfat	—	0,059	0,039	—	—	—	—	—	—
Kaliumsulfat	1,35	—	—	1,35	—	—	—	—	—
Calciumsulfat	0,72	1,506	1,010	1,19	1,86	3,070	3,25	0,408	1,65
Magnesiumsulfat	0,61	0,030	0,052	1,21	—	—	—	—	—
Unlösliches	5,88	4,974	0,719	2,49	—	2,740	2,52	1,050	—
Organische Substanz	—	0,346	0,048	—	—	—	—	—	—
Wasser	0,86	1,068	0,231	1,89	—	0.200	1,14	0,199	—
	100,10	100,000	100,000	100,00	100,00	100,017	100,21	100,000	100,00

[1]) Stolba; Jurisch. — [2]) Stolba. — [3]) Bischof. — [4]) Wagner und Gauthier; Huet. — [5]) Wagner und Gauthier. — [6]) Würtz.

Analysen des Stassfurter Steinsalzes hat Pfeiffer (Kaliindustrie 1887. 27) mitgetheilt. Analysen ungarischer Steinsalze theilt J. Loczka (Zeitschr. kryst. Min. 20. 317) mit.

Ausser den aus den Analysen ersichtlichen Bestandtheilen enthält das Steinsalz fast stets kleine Mengen Eisenchlorür — in Douglashall z. B. als Eisenchlorürchlorkalium — ferner Br-, J- und Fluorverbindungen. Selbst Salmiak, Nitrate, Phosphate, Arseniate und Borate können darin vorkommen.

Wegen des Bergwerksbetriebes muss hier auf die Spezialwerke verwiesen werden. Manche Steinsalzsorten verursachen beim Erwärmen in der Hand oder beim Auflösen ein knisterndes Geräusch, weil sie Gase in kleinen Höhlungen unter Druck eingeschlossen enthalten, welche ihre Hüllen sprengen. So gab nach Sorel (in Frémy's Encycl. 5. 375) 1 kg Stassfurter Steinsalz 3,5 ccm Gas von folgender Zusammensetzung:

Grubengas	85	Vol.-%
Kohlensäure	3	"
Atm. Luft	12	"

Wenn das Steinsalz so stark mit Thon vermischt ist, dass seine bergmännische Ausbeutung nicht lohnt (Salzthon, Haselgebirge), so wird es an einigen Orten (Tirol, Salzkammergut) durch systematische Auslaugung in die Form von Soole gebracht (Sinkwerke). Man senkt Schachte bis in die unteren Schichten des Salzgebirges und treibt von diesen aus horizontale Stollen, welche sich gitterartig schneiden. In dieses Stollensystem leitet man H_2O, welches das Salz der Wände und der Decke löst, während der Thon als undurchlässige Schicht sich am Boden absetzt. In dieser Weise wird das Salzgebirge von unten nach oben hin ausgelaugt und eine konz. Soole erhalten, während der Thon an Ort und Stelle zurückbleibt (Frémy's Encycl. 5. 380).

Die Sinkwerkssoole, welche in Reichenhall verarbeitet wird, enthält nach Ochsenius in 1 l:

Chlornatrium	224,363 g
Chlorammonium	0,025 „
Chlormagnesium	1,802 „
Brommagnesium	0,030 „
Natriumsulfat	2,000 „
Kaliumsulfat	0,612 „
Calciumsulfat	4,165 „
Calciumkarbonat	0,010 „
Magnesiumkarbonat	Spuren
Eisenoxyd und Thonerde . .	0,008 „
Kieselsäure	0,011 „
Feste Bestandtheile	233,026 g

Salzquellen.

Ehe man es verstand, Tiefbohrungen auszuführen und dadurch künstliche Soolquellen zu erschliessen, benutzte man die natürlich vorkommenden Salzquellen zur Erzeugung von Speisesalz. Da diese natürlichen Salzquellen aber meistens nur sehr verd. Salzlsgn. liefern, so müssen die letzteren erst genügend konz. werden, ehe man sie mit Vortheil durch Anwendung von Brennmaterial verarbeiten kann.

Wo man die Einrichtung der Meersalinen wegen mangelnder Sonnenwärme nicht benutzen kann, wie z. B. in Deutschland, geschieht die Konzentration schwacher Salzsoolen in den sogen. Gradirwerken. Diese haben sich so gut bewährt, dass man sie noch jetzt benutzt, besonders, da sie zugleich zur Einrichtung von Soolbädern und Inhalationsanstalten dienen.

Die Analysen der wichtigsten Soolquellen sind in folgender Tabelle enthalten (aus Frémy's Encycl. 5. 385 entnommen):

(Tabelle siehe Seite 222.)

Die Analyse einer heissen Salzquelle ist in Ch. N. 1881. **43**, 191 angegeben.

Weitere Analysen finden sich in den verschiedenen Jahrgängen der „Fortschritte der Chemie“ zusammengestellt.

Die Gradirwerke, Fig. 54, bestehen aus 12 bis 16 m hohen Wänden, welche quer zur vorherrschenden Windrichtung aufgestellt werden. Dieselben bestehen aus einem Holzgerüst, welches mit Faschinen ausgefüllt ist. Am besten eignen sich hierzu die Aeste des Schlehdorns (Prunus spinosa), welche quer in das Gerüst, also in der Windrichtung, eingelegt werden. Die dadurch gebildete poröse Wand ist unten 5 bis 7 m, oben 3 bis 5 m dick. Ueber diese Wand lässt man die schwache Salzlsg. herabrieseln, wobei sie sich durch Verdampfung des H_2O an Salzgehalt anreichert, und dadurch ihre Grädigkeit erhöht.

Zu diesem Zwecke trägt das Gerüst über der Dornwand eine Vertheilungsrinne für die schwache Soole, die hinaufgepumpt wird, und steht in einem flachen Becken zur Aufnahme der herunterfliessenden Soole. Gewöhnlich lässt man die Soole 3- bis 4mal durch das Gradirwerk fallen. Das Gradirwerk in der Nähe von Schönebeck ist 838 m lang. Bei Frost wird nicht gradirt, weil sich dann Glaubersalz ausscheidet.

Analysen von Soolquellen.

	Hinüber	Heine						Zwinger	Heine	Liebig			Pfannkuch
						Kösen							
	Lüneburg	Halle, Gutjahrbrunnen	Schönebeck	Dürrenberg[1]	Halle, Hackebrunnen	Obere Quelle	Untere Quelle	Nauheim	Artern	Soden	Kreuznach	Salzhausen	Rodenberg
Chlornatrium	24,665	17,718	10,404	7,539	7,356	4,343	2,741	2,506	2,449	1,475	1,415	0,943	0,633
Chlorkalium	—	0,166	—	—	0,162	—	—	Spur	—	0,037	0,006	0,009	—
Chlorcalcium	—	0,134	—	—	0,172	—	—	0,203	—	—	0,261	—	—
Chlormagnesium	0,127	0,403	0,073	0,125	0,467	—	—	0,085	0,061	—	0,023	0,080	—
Kaliumsulfat	0,038	—	0,148	0,083	—	0,031	0,030	—	0,053	—	—	—	—
Natriumsulfat	—	—	—	—	—	0,028	0,141	—	—	—	—	—	0,036
Calciumsulfat	0,341	0,466	0,284	0,568	0,266	0,438	0,334	0,005	0,429	0,011	—	0,080	0,222
Magnesiumsulfat	0,245	—	0,130	0,054	—	0,103	0,076	—	0,009	—	—	—	—
Calciumkarbonat	0,007	—	0,019	0,013	—	0,014	0,021	0,150	0,005	0,126	0,003	0,057	0,018
Magnesiumkarbonat	—	—	0,006	0,002	—	—	—	0,048	—	0,024	0,001	—	—
Eisenoxydulkarbonat	0,004	—	0,003	—	—	—	—	0,004	—	0,004	0,005	0,001	—
Eisenoxyd	—	—	—	0,001	—	0,001	0,001	—	—	—	—	—	—
Thonerde	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	0,001	—	
Kieselsäure	0,003	—	0,002	0,002	—	—	—	0,007	—	0,004	0,013	0,001	—
Organische Substanz	—	—	0,001	—	—	—	—	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur
Verdampfungsrückstand	25,427	18,890	11,100	8,387	8,423	4,958	3,344	3,008	3,006	1,681	1,728	1,171	0,909
Kohlensäure	—	—	—	—	—	—	—	0,162	—	0,211	—	0,027	—
Wasser	74,573	81,110	88,900	91,613	91,577	95,042	96,656	96,830	96,994	98,108	98,272	98,802	99,091

[1]) Nach G. Bischof, Chem. u. physik. Geologie (Bonn 1885). 2. 1692 enthält der Verdampfungsrückstand der Dürrenberger Soole 6,77 % Aluminiumsulfat und 0,99 % K_2SO_4.

Während die Soole in der Dornwand herabrieselt, finden dreierlei Vorgänge statt:

1. Verdampfung des H_2O, welche bei steigender Konzentration abnimmt.

2. Verlust von Kochsalz, welches durch den Wind fortgetragen wird, namentlich aus konz. Soolen.

3. Abscheidung der schwerer lösl. Bestandtheile der Soole auf den Faschinen unter Bildung des „Dornsteins".

Die Verdampfung des H_2O findet in der Weise statt, dass zuerst viel, später weniger H_2O fortgeht, so dass nach dem vierten Kreislauf

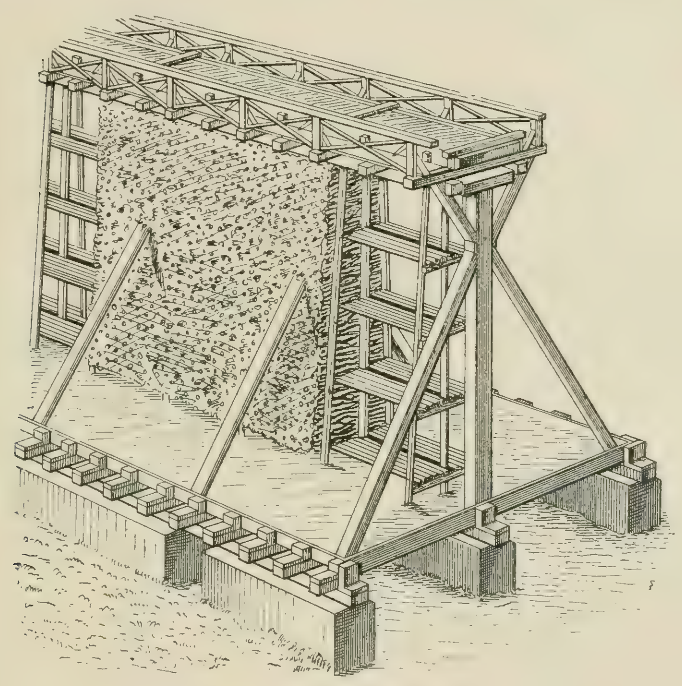


Fig. 54. Gradirwerk.

eine Soole mit 23 bis 25% Chlornatrium entsteht. Ueber die Fortschritte der Gradirung findet sich eine ausführliche Tabelle in Frémy's Encycl. 5. 390.

Der Salzverlust wechselt in den verschiedenen Gradirwerken von 20 bis 33% der ursprünglich vorhandenen Menge. Man erkennt daraus, dass die Luft, welche von einem Gradirwerk herkommt, einen sehr hohen Salzgehalt besitzt.

Die Abscheidung der schwerer lösl. Salze aus der Soole wird verursacht durch die während der Konzentration sich verringernde Lösungsfähigkeit der Soole für dieselben. Demnach haben auch die Dornsteine, welche die Reiser überziehen, eine wechselnde Zusammensetzung nicht bloss nach der Natur der verschiedenen Salzquellen, sondern auch nach den Konzentrationsgraden jeder derselben. Anfangs scheidet sich — wenn solcher vorhanden ist — der kohlensaure Kalk fast vollständig

ab, während der Gyps nur theilweise sich ansetzt. Gyps ist nach Ochsenius am reichlichsten in einer Soole von 1,033 SG. oder 4,35 bis 5 % NaCl-Gehalt lösl. Die konz. Soole jedoch bildet einen Dornstein, welcher hauptsächlich aus Gyps besteht. Zahlreiche Analysen solcher Dornsteine sind in Frémy's Encycl. 5. 389 zusammengestellt.

Die Gradirung der Soole wird fast nie bis zum Sättigungszustande fortgesetzt. Daher scheidet die gradirte Soole, welche zum Eindampfen in flachen Pfannen gelangt, nicht sofort Kochsalz, sondern zuerst unter Aufschäumen den grössten Theil ihrer Verunreinigungen ab. Diese, welche hauptsächlich aus organischen Substanzen und Gyps bestehen, werden abgeschöpft („Stören"). Sobald die kochende Soole ihren Sättigungsgrad (Gare) erreicht hat, lässt man sie etwas klären und dann in die eigentlichen Sudpfannen von 75 bis 10 qm Heizfläche abfliessen. Hier findet das eigentliche Eindampfen bei etwa 90° C. statt (Salzwirken). Das Chlornatrium kryst. in kleinen Würfeln, welche an der Oberfläche schwimmen, und dadurch die Entstehung trichterförmig vertiefter Gebilde veranlassen, welche zu Boden sinken. Von hier wird das Salz herausgefischt (Sudsalz, Siedesalz, Soggsalz). Dasselbe ist fast ganz rein; es wird getrocknet und dient zu Speisezwecken. Analysen von Kochsalz finden sich in Kerl, Salinenkunde 1868.

In den schmiedeisernen Sudpfannen, die meistens nur 40 bis 60 cm tief sind und durch Unterfeuer geheizt werden, setzt sich ein sehr harter Pfannenstein ab, welcher hauptsächlich aus Gyps, Natriumsulfat und Chlornatrium besteht. In Frémy's Encycl. 5. 407 ist eine grosse Zahl Analysen solcher Pfannensteine zusammengestellt.

Wir geben hier nur folgende Analyse eines Pfannensteines von Schönebeck nach Heine:

Chlornatrium	44,28 %
Natriumsulfat	20,67 „
Kaliumsulfat	2,13 „
Calciumsulfat	27,38 „
Magnesiumsulfat	1,64 „
Magnesiumkarbonat	0,41 „
Eisenoxyd und Thonerde	0,03 „
Kieselsäure	0,02 „
Wasser	3,44 „
	100,00 %

Die deutschen Salzwirker verstehen unter „Löthigkeit" einer Salzsoole ihren Prozentgehalt an Chlornatrium; unter „Grädigkeit" die Gewichtsmenge H_2O, welche einen Gewichtstheil Kochsalz in der Soole aufgelöst enthält.

Neben der beschriebenen Einrichtung der Gradirwerke sind mancherlei andere Einrichtungen an verschiedenen Orten in Gebrauch. Man unterscheidet Sonnengradirung, Tafelgradirung, Dach- oder Pritschengradirung, Tröpfelgradirung, Strick- und Coulissengradirung (F. Fischer, Techn. 393). Da aber die Gradirwerke nur ungesättigte Soole liefern, so tritt ihre Bedeutung immer mehr zurück gegenüber den Salzwerken, welche künstlich erbohrte Salzsoole verarbeiten.

Salzsoole. Um in der Tiefe liegende Steinsalzlager zu erschliessen, hat man Bohrlöcher herzustellen, deren Tiefe gewöhnlich

zwischen 150 und 300 m schwankt. Man benutzt dazu Stahlmeissel mit etwa 20 cm breiter Schneide, die man mit dem Gestänge unter gleichzeitiger Drehung fallen lässt. Wenn sehr hartes Gestein zu durchbrechen ist, z. B. harter Sandstein, so benutzt man auch Diamantbohrer. Diese haben die Form einer Granate von 10 bis 12 cm Durchmesser und 20 cm Höhe, sind aus schmiedbarem Gusseisen hergestellt und tragen am Mantel mehrere schräg gewundene Reihen tiefgefasster, schwarzer Diamanten. Durch den Gebrauch wird das Metall abgenutzt, und treten die Diamanten mehr hervor. Mitunter wendet man auch ringförmige Diamantbohrer an, welche ein cylindrisches Felsstück stehen lassen, das man durch eine besondere Vorrichtung abbrechen und emporziehen kann.

Das Bohrloch ist so tief zu treiben, dass die aus ihm erhaltene Soole nahezu oder vollständig ges. ist. Es muss also im Steinsalz aufstehen. Gewöhnlich wird das Bohrloch durch eine 8 bis 10 mm starke und 10 bis 15 cm weite kupferne Röhre ausgefüttert, in welcher die Soole emporsteigt (eiserne Röhren werden zu rasch zerstört), und welche von einer weiteren (etwa 20 cm weiten) Röhre umgeben ist. In dem Zwischenraum zwischen beiden Röhren lässt man das Lösungswasser niedersinken (mitunter sogar unter künstlichem Druck), um die Soole im inneren Rohr durch hydrostatischen Druck zu heben. Da die Soole schwerer ist als H_2O (etwa 1,18mal so schwer), so ist die Höhe, bis zu welcher die Soole ansteigt, gleich der durch 1,18 dividirten Höhe des H_2O unter gleichem Druck. Man hat daher meistens Pumpwerke anzulegen, um die Soole aus dem Bohrloch zu Tage zu fördern. Man vergl. Lunge und Naville 2. 48; Frémy, Encycl. 5. 393.

Die aus dem Bohrloch kommende Soole enthält alle Bestandtheile des Steinsalzes nahezu in denselben Proportionen und ist fast immer trübe durch fein vertheilten Thon. Daher sammelt man die Soole in grossen, meistens cementirten Behältern, in denen sie sich klärt, und die zugleich so viel Soole fassen, dass die Verarbeitung derselben ununterbrochen weiter gehen kann, selbst wenn der Betrieb des Bohrloches zwecks einer Reparatur auf mehrere Wochen eingestellt werden muss. Bei sehr grossem Bedarf an Soole wendet man auch wohl zwei oder mehr Bohrlöcher an.

Die Reinigung der Soole von Kalk- und Magnesiasalzen wird durch Zusatz einer entsprechenden Menge Kalkmilch bewirkt. Der Aetzkalk zersetzt die Magnesiasalze und liefert einen Niederschlag von Gyps und Magnesiumhydroxyd, welcher zugleich auch Eisenoxyd, Thonerde und organische Substanz einschliesst. Selbstverständlich darf man die Soole nicht mit Kalküberschuss beladen. Sollte ein solcher eingetreten sein, so entfernt man denselben durch Zusatz einer neuen Menge Soole.

Die gereinigte Soole kommt nach dem Klären zum Versieden. Man unterscheidet dabei dreierlei Methoden: 1) Versieden in offenen Pfannen, 2) Versieden in geschlossenen Gefässen unter Anwendung einer Kompression des Dampfes, 3) Versieden bei niederem Druck.

1. Offene Pfannen. Die Salzsoole, welche zum Versieden gelangt, enthält 24 bis 25 % Chlornatrium und 75 % H_2O und fremde Salze. Da die Löslichkeit des Chlornatriums in H_2O mit steigender T. nur sehr wenig zunimmt, so kann man es nicht durch Abkühlung einer heiss ges. Lsg. zum Krystallisiren bringen, sondern man muss

ihm das Lösungswasser durch Verdampfung entziehen. Hierbei unterscheidet man zwei verschiedene Verfahrungsweisen, die vielfach in einander übergehen:

Wenn man die Verdampfung bei mässiger T. vornimmt, also die Soole nur bei etwa 45 bis 50° abrauchen lässt, so haben die Kryst. Zeit, sich in trichterförmigen oder anderen grobkörnigen Gebilden anzusetzen, welche eine Zeit lang an der Oberfläche schwimmen und dadurch die Verdampfung hindern. Da der dabei entwickelte Wasserdampf eine geringere Spannung als diejenige der Atm. besitzt, so vertheilt er sich in der Luftschicht, welche über der Soole lagert, bis dieselbe mit Wasserdampf ges. ist und durch neue Luft ersetzt wird. Da diese Luft über der Soole beständig erw. wird, so braucht man bei diesem Verfahren mehr Brennmaterial, als zur Verdampfung des H_2O allein erforderlich ist.

Wenn man die Verdampfung dagegen bei Siedetemperatur (108°) vornimmt, so fällt das Salz als feines Pulver aus. Es kann sich keine an der Oberfläche schwimmende Krystallhaut bilden, welche die Verdampfung hindert; namentlich wenn man überdeckte Pfannen anwendet. Die entstehenden Wasserdämpfe besitzen die T. 100° und atmosphärische Spannung, stossen also die Luft fort und vermeiden dadurch den oben angeführten Wärmeverlust. Daher verbraucht man bei diesem Verfahren weniger Brennmaterial als bei jenem.

Die Pfannen für langsame Verdampfung haben gewöhnlich 80 bis 200 qm Bodenfläche bei 60 cm Höhe und werden durch beständige oder intermittirende Speisung etwa 35 bis 40 cm hoch mit Soole gefüllt gehalten. Wenn dieselbe rein genug ist, so ist eine besondere Vorwärmpfanne zum Abschäumen (Stören) nicht erforderlich. Die Pfanne ist aus 7 bis 8 mm starkem Eisenblech und ruht auf den Wänden der Feuerzüge. Man vertheilt die erforderliche Rostfläche meist auf mehrere Feuerungen. Diese Pfannen stehen immer unter Dach, sind aber von allen Seiten zugänglich, um das Salz auszufischen. Die Dimensionen einiger Pfannen sind:

in Oesterreich	180 bis 200 qm
„ Dieuze	210 „
„ Saint Nicolas de Varangéville . .	150 „
„ Inowrazlaw	131 „
„ England (Northwich, Winsford) .	335 „

Die Grösse der Rostfläche beträgt bei Anwendung von

	Holz	Steinkohle	Braunkohle und Torf
bei Pfannen von 75 bis 80 qm . . .	$\frac{1}{28}$	$\frac{1}{24}$ bis $\frac{1}{26}$	$\frac{1}{15}$
100 bis 200 qm	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{28}$	$\frac{1}{20}$

der Pfannenfläche. Sehr ausführliche Beschreibung und Abbildungen solcher Pfannen finden sich in Bigg. Engl. Pat. 5350 v. 31. Dec. 1880.

Abbildungen finden sich auch z. B. in Frémy's Encycl. 5. 399; und in Ost, Techn. Chem. **1890**. 63.

Die Pfannen für rasche Verdampfung, Fig. 55, sind bedeutend kleiner, weil sie überdeckt werden, um den Wasserdampf abzuführen. Man wendet dabei verschiedene Systeme an: Pohl in Winsford stellte zwei Pfannen über einander und liess die Feuergase durch den Zwischenraum streichen, derart, dass die untere Pfanne mit überschlächtigem Feuer, die obere mit unterschlächtigem Feuer geheizt

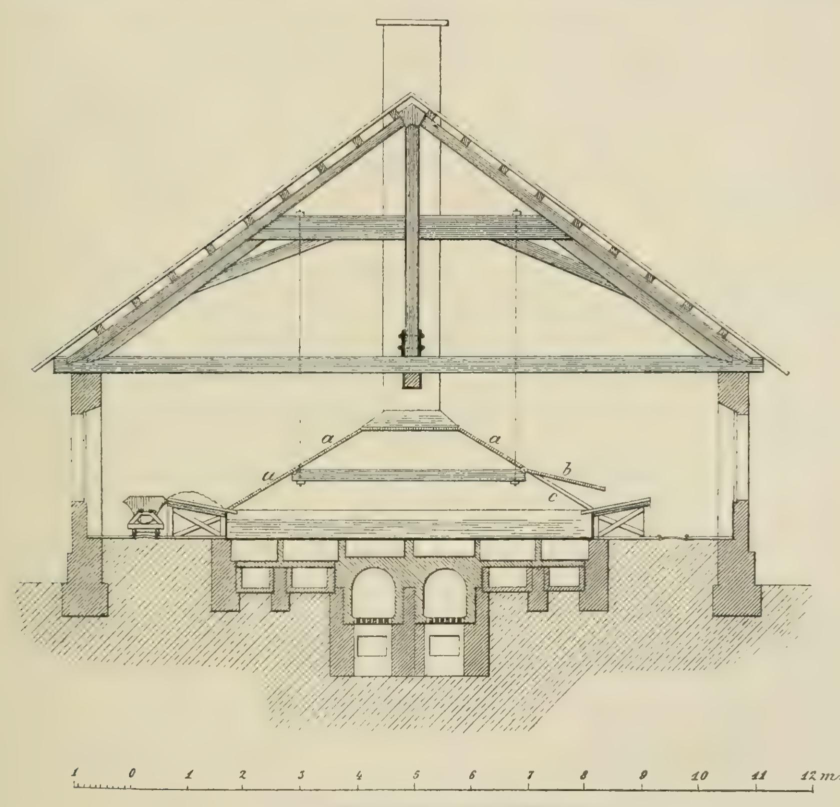


Fig. 55. Pfanne für rasche Verdampfung.

wurde. Dabei fiel aber das Salz der unteren Pfanne sehr unrein aus. Man vergleiche auch sein neuestes E.P. 3391 v. 4. März 1890. Das beste System dieser Art ist wohl dasjenige von Rottenmünster in Württemberg, in Lunge und Naville 2. 61 und in Frémy, Encycl. 5. 402 abgebildet.

Da Pfannen mit rascher Verdampfung stets eine Vorwärmpfanne zum Speisen verlangen, so benutzt man hier den Dampf der Vorwärmpfanne, in welcher das Stören vor sich geht, um die Soole in einer darüberstehenden Pfanne anzuwärmen. Zwischen beiden Pfannen ist ein Schutzdach aus Holz angebracht, um das am Boden der oberen Pfanne kondensirte H_2O abzufangen. Die Sudpfannen stehen etwas tiefer und sind mit Holzdecke und Schlott versehen.

In folgender Tabelle sind die Betriebsresultate bei Benutzung offener Pfannen zusammengestellt:

Temperatur der Eindampfung	45 bis 50°	50 bis 60°	80°	108°
Ausbeute an Kochsalz von 1 qm Pfannenfläche in 24 Stunden, kg . . .	Grobsalz 24	Mittelsalz 32	Feinsalz 55	Feinfeinsalz 75
Dauer einer Kochperiode bis zum Entfernen der Mutterlauge	5 bis 8 Tage	24 Stunden	22 Stunden	kontinuirlich
Kohlenverbrauch für 1000 kg Salz, kg	600	600	550	400
Gewicht von 1 Hektoliter Kochsalz, kg	72	76	84	96

Die Mutterlaugen und der Pfannenstein müssen von Zeit zu Zeit entfernt werden. Jene liefern durch Eindampfen das „Viehsalz“, dieser findet als „Lecksalz“ für Vieh und Wild Verwendung.

Von anderen Verdampfungsweisen unter atmosphärischem Druck ist das Verfahren der National Salt and Chemical Co. (D.R.P. Nr. 57757) zu erwähnen. Diese Gesellschaft verdampft Salzlsgn., indem sie dieselben durch heisse Luft herabfallen lässt.

2. Piccard's Apparat. Da man beim Verdampfen konz. Salzsoole für je 100 kg zu erzeugenden Salzes ungefähr 300 kg H_2O zu verdampfen hat, so sind sehr viele Versuche und Vorschläge gemacht worden, um diesen Dampf auszunützen. Der Dampf entwickelt sich bei atmosphärischer Spannung höchstens mit der T. 100°, kann daher auch die Soole nur bis zu dieser T. erh. und entweicht dann unkondensirt. Der Sied. ges. Soole von 24 bis 25° Bé. liegt aber bei 108°. Um den Heizdampf zur vollständigen Kondensation zu bringen und dadurch seine latente Wärme auszunützen, stehen daher zwei Wege offen: Entweder muss man den Dampf durch mechanische Mittel auf eine T. über 108° bringen, oder man muss die Verdampfung unter vermindertem Druck bewerkstelligen. Der erste Weg wird durch den Apparat von Paul Piccard in Lausanne, der zweite durch die Apparate mit multiplem Effekt, z. B. die Robert-Apparate, verwirklicht.

Nachdem bereits Pelletan, Péclet und Rittinger Kompressionsversuche gemacht hatten (Lunge und Naville 2. 64), arbeitete P. Piccard 1875 folgendes Verdampfsystem für Salzlsgn. aus:

Die einzudampfende Salzlsg. kocht in einem geschlossenen Kessel unter atmosphärischem Druck. Der entwickelte Wasserdampf wird von einer Pumpe angesogen und auf 2 Atm. verdichtet, wobei das mitgerissene H_2O verdampft. Der nun etwa 120° heisse Dampf wird durch eine Spirale gedrückt, welche in der 100° heissen Salzlsg. liegt. Dadurch gelangt der Dampf zu vollständiger Kondensation, indem er seine latente Wärme an die Soole abgiebt. Das 100° heisse Kondensationswasser dient zum Vorwärmen der einzuführenden Soole. Wenn der Kompressor durch Wasserkraft betrieben wird, so kann man die

Verdampfung — wenn sie einmal im Gange ist — ohne Brennmaterial fortführen.

Eine Beschreibung und Abbildung des Apparates findet sich in Lunge und Naville 2. 65; Frémy, Encycl. 5. 403; genauere Mittheilungen und Zeichnungen in einzelnen Schriften der Maschinenfabriken, welche die Piccard'schen Apparate liefern: 1. und 2. Notiz über den Piccard'schen Apparat zur Verdampfung von Salzlsgn., gebaut von Weibel, Briquet und Cie. in Genf, Druckerei von Karl Pfeffer in Genf, Rue du Mont-Blanc 3, mit vielen Zeichnungen; Ueber die Nutzbarmachung der Wärme im System Piccard und Weibel von Schäffer und Budenberg, Magdeburg 1879, Druck von A. Wohlfeld, mit Ausbau des Apparates zu Tripeleffekt; Praktische Erfahrungen über den Betrieb der Piccard'schen Apparate nach Weibel, Briquet und Cie. in Genf von C. v. Balzberg, Wien 1879, Sonderabdruck aus der Oesterreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen **1878**. 26; Abdampfen von Flüss. mittelst mechanischer Arbeit von G. Piccard, Revue industrielle **1886**. 324; Centralbl. f. d. Pap.-Ind. **18**. 139.

Ausgeführt ist das Piccard'sche System zu Bex in der Schweiz (Waadt), zu Ebensee im Salzkammergut, zu Schönebeck bei Magdeburg und zu Maix im Dep. Meurthe et Moselle (Ch. Ind. **1887**. 368). An anderen Orten scheut man sich vor der Komplizirtheit des Apparats und seinen häufigen Reparaturen.

3. Apparate mit mehrfacher Wirkung. Die Verdampfung von Flüss. unter vermindertem Druck, hervorgebracht durch kräftiges Absaugen des entwickelten Dampfes, wird in der Zuckerindustrie schon seit langer Zeit in den sogen. Vakuumpfannen ausgeführt. Verbindet man mehrere Verdampfgefässe mit einander, welche in ihren unteren Theilen als Oberflächenkondensatoren konstruirt sind (System Rillieux), gewöhnlich derart, dass die zu verdampfende Flüss. das Innere der Röhren ausfüllt, während der Heizdampf die Röhren ausspült, und saugt man den Dampf aus dem letzten Gefäss ab, so treten folgende Erscheinungen auf:

Angenommen, das erste Gefäss werde durch den Abdampf einer Maschine von 100° geheizt und der Gang der Saugpumpe werde so regulirt, dass die Flüss. im ersten Gefäss bei 80° siedet, so wird der 100° heisse Dampf, welcher die Röhren des Heizkörpes umspült, vollständig kondensirt. Der 80° heisse Dampf des ersten Gefässes tritt nun in den Heizraum des zweiten ein, und damit er vollständig kondensirt werde, muss die Flüss. im Inneren etwa bei 60° sieden. Der 60° heisse Dampf des zweiten Gefässes tritt in den Heizraum des dritten ein, dessen Flüss. bereits bei 40° siedet. Man könnte dies System beliebig weiter fortsetzen, jedoch hat sich in der Praxis die Anwendung von nur drei Körpern (Tripeleffekt-Apparat) am besten bewährt. Der Dampf von 40° wird von der Saugpumpe entfernt und dient zum Vorwärmen der zur Verdampfung gelangenden Lauge.

Die Ausnutzung der latenten Wärme des Dampfes ist hierbei so vollständig durchgeführt, dass man die Abdampfung mit sehr geringem Kohlenverbrauch bewirken kann. Deshalb haben sich diese Apparate (namentlich nach der Konstruktion Robert) sehr rasch eingeführt.

Bei der Eindampfung von Salzsoole wird das Verfahren kompli-

zirt, weil sich während des Eindampfens Salz ausscheidet, welches aus den Verdampfkörpern entfernt werden muss. Nach mehrfachen Versuchen und Vorschlägen, um dies zu bewirken, welche in der Klasse 62 der deutschen Patentschriften nachgesehen werden mögen (wir erwähnen nur das D.R.P. Nr. 36916 v. 22. Dec. 1885 der Kaliwerke Aschersleben, das D.R.P. 48873 v. 16. Febr. 1889 des Salzbergwerkes Neustassfurt und das E.P. 1527 v. 7. April 1881 von J. Buffet), scheint es S. Pick (E.P. 3087 v. 26. Febr. 1890, D.R.P. 55316 v.

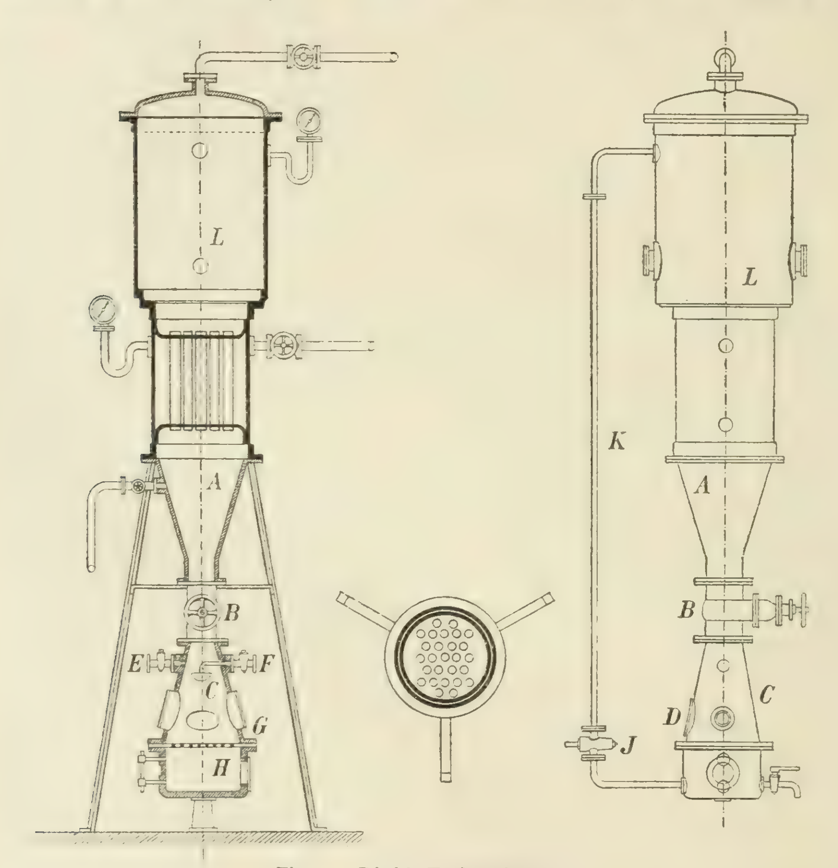


Fig. 56. Pick's Verdampfapparat.

19. April 1890) gelungen zu sein, einen guten Apparat zu konstruiren. Aus der Zeichnung in der deutschen Patentschrift Fig. 56 ist ersichtlich, dass das ausgeschiedene Salz sich in dem Raum *A* ansammelt. Durch Oeffnen des Ventilschiebers *B* fällt das Salz mit Soole gemischt in den Raum *C* und auf die filtrirende Schicht *G*. Schliesst man nun *B* und öffnet den Lufthahn *E*, so tritt die abfiltr. Soole aus dem Raum *H* durch *J* in den Siederaum *L*. Auf demselben Wege kann man auch das Salz waschen, indem man durch den Hahn *F*, der mit einer Brause verbunden ist, Wasser einlässt. Das Salz wird durch das Mannloch *D* entfernt. Dieser Apparat, Fig. 57, ist in „Iron" 1890. **35.** 488 und in Soc. Ch. Ind. **1890.** 616 beschrieben und als Dreikörperapparat abgebildet.

Der Apparat ist eine Anwendung des Rillieux'schen Systems der Verdampfung unter vermindertem Druck in drei hinter einander geschalteten Körpern, wie er auch von Robert so erfolgreich benutzt worden ist. *A* ist die Kochkammer, *B* die Heizkammer, von der auch ein Horizontalschnitt gegeben ist, *C* der Sammler und *D* die Filterkammer.

Die Heizkammer *B* des ersten Körpers empfängt direkten Dampf aus einem

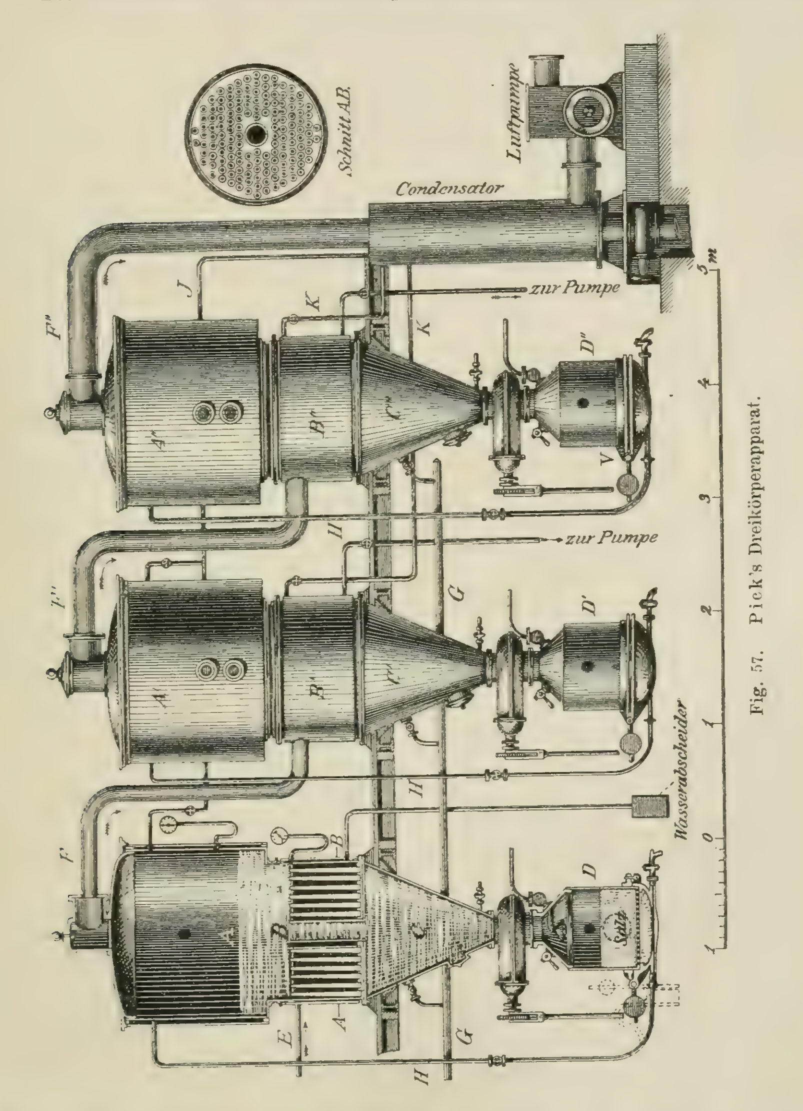


Fig. 57. Pick's Dreikörperapparat.

Dampfkessel oder Abdampf einer Maschine durch Rohr *E*, während das kondensirte Wasser durch einen Scheidetopf beständig entfernt wird. Die Kochkammer *A* des ersten Körpers entlässt ihren Dampf in die Heizkammer B^1 des zweiten Körpers durch Rohr *F*. Die Kochkammer A^1 des zweiten Körpers lässt ihren Dampf durch Rohr F^1 in die Heizkammer B^2 des dritten Körpers übertreten. Die Kochkammer dieser letzteren steht durch Rohr F^2 in Verbindung mit dem Kondensator und der Luftpumpe.

Die Apparate werden durch das Rohr *G* mit Salzsoole gespeist, und zwar

automatisch. Aus der Filterkammer steigt die Soole durch Rohr *H* in Folge der Druckdifferenz in die Kochkammer zurück. Durch Röhrchen *J* können die Kochkammern *A* und A^1 ebenfalls mit dem Kondensator verbunden werden, um das Vakuum zu reguliren. Durch Röhrchen *K* sind die Heizkammern B^1 und B^2 mit dem Kondensator verbunden, um schädliche Luft aus denselben zu entfernen.

Der untere Theil des Steigerohrs *H* ist biegsam und nimmt beim Oeffnen des Ventils *V* die Stellung der punktirten Linie ein.

Die Entleerung der Filterkammern findet 1—3stündlich statt. Ein kleiner Apparat liefert 1000 kg Salz in 24 Stunden.

Die ausführlichsten Literaturnachweise über Salzgewinnungsmethoden finden sich im Berg- und Hüttenm. Jahrb. (Leoben) 1889. 37. 273 bis 355 zusammengestellt.

Sudzalz. Das Kochsalz, welches nach den beschriebenen Verfahrungsweisen gewonnen wird, dient hauptsächlich zu Fabrikationszwecken. Ein grosser Theil davon wird jedoch auch als Speisesalz verwendet. Zu diesem Zwecke wird es besonders sorgfältig gewaschen und in Darröfen verschiedener Konstruktion getrocknet.

Das Trocknen des Salzes zu Speisezwecken geschieht in Deutschland auf eisernen oder gemauerten, von unten geheizten Trockenpfannen, oder auch, zur besseren Vermeidung der Klumpenbildung, langsam auf Horden in Trockenstuben. Das feinste Tafelsalz, welches seine Weisse und seinen Glanz behalten, und frei von Klümpchen sein soll, wird in Zentrifugen ausgeschleudert, und in verzinnten Kupfercylindern, in welchen eine Flügelwelle rotirt, durch eingeblasene warme Luft nachgetrocknet (Mentzel). Auf der Saline Schönebeck ist eine rotirende Trockentrommel mit Einführung von heisser Luft in Betrieb (Wagner-Fischer's Jahresber. 1891). Einen neueren Trommelapparat zum Trocknen von Salz durch heisse Luft beschreibt Fischer, D.R.P. Nr. 59617 und 67148. In England wird der heisse Salzbrei in hölzerne Formen gefüllt, in denen er zu schwach konischen Blöcken von etwa 45 cm Länge und 15 bis 20 cm Seitenlänge erstarrt. Diese Blöcke werden in Trockenstuben langsam getrocknet und kommen ohne Verpackung in den Handel. Beim Gebrauch schlägt man Stücke davon ab, die sich durch leichten Druck in einer Porzellanschale leicht zu einem rein weissen, glänzenden Pulver zerreiben lassen.

Trockenvorrichtungen für industrielle Zwecke werden z. B. beim Hargreaves'schen Process beschrieben werden.

In folgender Tabelle sind einige Analysen von Sudsalzen zusammengestellt:

(Tabelle siehe Seite 233.)

Analysen des in Bosnien gewonnenen Sudsalzes nach L. Schneider theilt Priwoznik im Berg- und Hüttenm. Jahrb. (Leoben) 1888. 95 mit.

Kochsalz wird auch in einigen Industriezweigen als Nebenprodukt erhalten, z. B. in der Fabrikation von Salpeter aus Chilisalpeter und Chlorkalium. Da das hierbei abfallende Kochsalz immer kleine Mengen Nitrate enthält, so dürfte es sich vorzüglich zum Einpökeln von Fleisch eignen. Das Verfahren von S. Pick, welches am 22. Mai 1890 zur Patentirung angemeldet wurde, um Kochsalz aus Lsgn. zu erhalten, welche $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ enthalten, mag hier nur erwähnt werden (vergl. Ammoniaksodafabrikation).

Die Untersuchung des Kochsalzes erfolgt stets nach den

Analysen von Sudsalzen.

	Deutschland									
	Schönebeck [1])		Halle [1])	Dürrenberg [1])	Sulz in Mecklenburg [2])		Friedrichshall [2])	Rottenmünster [2])	Schwäbisch-Hall [2])	Dieuze [2])
	weiss	gelb	Mittelsalz	Mittelsalz	Buttersalz	Mittelsalz	Mittelsalz	Mittelsalz	Feinsalz	Mittelsalz
Chlornatrium	95,042	90,605	96,28	96,061	93,79	90,75	92,19	96,31	98.900	90,50
Chlorkalium	—	—	—	—	0,89	1,00	—	—	—	—
Chlorcalcium	—	—	—	—	0,26	0,99	—	—	—	—
Chlormagnesium	0,080	1,812	0,21	0,213	0,14	0,60	—	—	—	—
Kaliumsulfat	0,414	1,731	—	—	—	—	—	—	—	—
Natriumsulfat	—	—	—	—	—	—	0,01	0,07	0,005	1,50
Calciumsulfat	0,732	0,440	0,03	1,277	1,44	0,59	0,82	1,73	0,490	—
Magnesiumsulfat . . .	0,471	1,352	0,09	0,279	—	—	—	—	—	0,40
Calciumkarbonat	—	—	—	—	—	—	—	0,08	—	—
Magnesiumkarbonat .	—	—	0,02	—	—	—	—	—	0,005	—
Unlösliches .	—	—	0,02	0,015	—	—	—	—	—	0,60
Wasser . . .	2,901	4,060	1,90	2,115	3,48	6,07	6,97	1,82	0,600	7,00
	99,640	100,000	98,55	99,960	100,00	100,00	99,99	100,01	100,000	100,00

[1]) Heine. — [2]) Aus Lunge und Naville 2. 59 und aus Frémy, Encycl. 5. 408 entlehnt.

	Oesterreich				Schweiz	Frankreich	England
	Hallstatt [1])	Ischl [2])	Ebensee [2])	Von Wieliczkaer Steinsalz [3])	Schweizerhall [4])	Varangéville [4])	Cheshire [5])
	Grobsalz	Mittelsalz	Mittelsalz	Feinsalz	Mittelsalz	Mittelsalz	Mittelsalz
Chlornatrium . . .	95,25	87,39	96,44	98,70	98,376	96,20	93,16
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—	Spur
Chlorcalcium . . .	—	—	—	—	0,119	—	—
Chlormagnesium .	0,76	2,06	0,60	—	—	—	0,11
Natriumsulfat . . .	1,61	—	0,56	0,75	—	—	—
Calciumsulfat . . .	0,61	0,35	1,24	—	0.505	0,42	1,01
Magnesiumsulfat .	—	0,44	—	0,01	—	0,21	0,13
Calciumkarbonat .	—	1,25	—	0,19	—	Spur	0,15
Magnesiumkarbonat	—	—	—	0,02	—	—	—
Unlösliches	—	} 0,35	—	0,05	—	0,10	—
Organische Subst.	—		—	Null	—	—	—
Wasser	1,74	7,91	1,06	Null	1,000	3,07	5,46
	99,97	99,75	99,90	99,72	100,000	100,00	100,02

[1]) Schrötter. — [2]) Hauer und Horsinck. — [3]) Jurisch. — [4]) Aus Lunge und Naville 2. 60. — [5]) Brown.

bekannten analytischen Methoden. Man vergl. Lunge und Naville, 2. 21; Lunge's Taschenb. 1892. 151.

Eigenschaften. NaCl, MG. 58,5, enthält 39,32 % Na und 60,68 % Cl, ist ein farbloses, geruchloses Salz von charakteristischem Geschmack.

NaCl kryst. H_2O-frei in Würfeln des regulären Systems, die sich häufig zu trichterförmigen Gebilden anordnen. Die Dichte der Krystalle ist nach Karsten 2,078, nach Buignet 2,145, nach Kopp 2,15. Dieselben enthalten stets etwas H_2O eingeschlossen, welches beim Erhitzen mit knisterndem Geräusch und unter Zerstäubung der Krystalle entweicht. Steinsalzplatten sind diatherman.

NaCl schmilzt nach Carnelley (Ch. Soc. 1868. 2. 280) bei 772° zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüss., welche in etwas höherer T. in Form weisser Dämpfe sich verflüchtigt. Es erstarrt aus dem geschmolzenen Zustande zu einer krystallinischen Masse, welche beim Wiedererhitzen nicht mehr dekrepitirt.

NaCl löst sich in H_2O unter geringer T.-Erniedrigung (Berthelot, Méchanique chim. 1. 527; Thomsen, Fortschr. der Chem. 1880. 72) leicht auf. Nach Sorel (Frémy's Encycl. 5. 381) nehmen 360 kg festes NaCl einen Raum von 171 l ein. Wenn man dieselben in 1 cbm H_2O löst, so erhält man 1,129 cbm Soole. Es findet also eine Kontraktion statt um:

$$\frac{1.171 - 1.129}{0,171} = \frac{42}{171} = 24.5\,\%$$

des festen Salzvolumens.

Die Lösungsfähigkeit des H_2O für Kochsalz nimmt mit steigender T. nur ganz wenig zu.

100 Gew.-Thle. H_2O lösen nach Poggiale:

bei der T. von Grad	Gew.-Thle. NaCl	Gew.-% NaCl in der Lsg.	Dichte der Lsg. angenähert	Grade Twaddell	g NaCl in 1 l Soole angenähert	Ein Gew.-Thl. NaCl erfordert zur Lsg.
— 15	32,73	24,64	1,206	41,2	297	
10	33,49	25,09	1,210	42,0	304	
5	34,22	25,49	1,215	43,0	310	
∓ 0	35,52	26,21	1,222	44,3	320	2,815 Gew.-Thle. H_2O
+ 5	35,63	26,27	1,223	44,5	321	
9	35,74	26,33	1,223	44,6	322	
14	35,87	26,40	1,224	44,8	323	2,788 „ „
25	36,13	26,54	1,226	45,2	325	2,768 „ „
40	36,64	26,81	1,229	45,8	329	
50	36,98	27,00	1,231	46,2	332	2,704 „ „
60	37,25	27,14	1,233	46,6	335	
70	37,88	27,47	1,236	47,2	340	
80	38,22	27,65	1,238	47,6	342	2,616 „ „
90	38,87	27,99	1,241	48,2	347	
100	39,61	28,37	1,245	49,0	353	2,525 „ „
109,7	40,35	28,75	1,2495	49,9	359	

Bei Kochsalzlsgn. hat man zu beachten, dass ihr Prozentgehalt an NaCl nahe mit ihren Bé.-Graden übereinstimmt. Leider weicht diese Tabelle erheblich von der älteren ab, welche Karsten (Salinenkunde) mittheilt.

Nach F. Fischer hat eine bei 15° ges. Kochsalzlsg. das Vol.-Gew. 1,107 und enthält 318,4 gr NaCl im Liter.

Die ges. Kochsalzlsg. zeigt beim Sieden folgende Zahlen:

Nach	Siedetemperatur	% NaCl in Lösung
Poggiale	109,7°	28,75
Karsten	107,9	29,40

Nach	Siede-temperatur	% NaCl in Lösung
Lunge[1]	109,4	29,45
Gerlach[2]	108,8	28,92

Die Löslichkeit des Kochsalzes bei höheren Tn., welche nur unter Druck erreicht werden können, bietet nur geringes Interesse.

Diese Zahlen zeigen, dass man Kochsalz aus seinen Lsgn. nur durch Abdampfen gewinnen kann, denn die Mengen, welche sich durch Abkühlung heiss ges. Lsgn. abscheiden, sind nur sehr geringfügig.

Eine Kochsalzlsg., welche mehr als 26% NaCl enthält, gefriert erst bei —18,43°. Daher kann man durch Vermischen von Kochsalz und Schnee eine flüssige Kältemischung herstellen.

Unges. Kochsalzlsgn. sind namentlich von Karsten, Bischoff und Gerlach untersucht worden. Die Tabellen von Karsten (bei 4°) und von Bischoff bei 18,75° finden sich in den meisten Technologien. Wir lassen hier nur diejenige von Gerlach folgen:

(Tabelle siehe Seite 236.)

Die Beobachtungen Karsten's über die Gefrier- und Siede-Tn. von Kochsalzlsgn. sind in folgender Tabelle aus Lunge und Naville 2. 20 zusammengestellt:

% NaCl in Lsg.	Gefrierpunkt Grad	Siedepunkt Grad	% NaCl in Lsg.	Gefrierpunkt Grad	Siedepunkt Grad	% NaCl in Lsg.	Gefrierpunkt Grad	Siedepunkt Grad
0	±0	+100	9	—6,72	+102,11	20	—14,44	+105,46
0,1	—0,08	100,02	9,5	7,08	102,24	20,5	—	105,63
0,2	0,15	100,04	10	7,44	102,38	21	15,11	105,81
0,3	0,23	100,06	10,5	7,80	102,52	21,5	—	105,98
0,4	0,31	100,08	11	8,16	102,66	22	15,78	106,16
0,5	0,38	100,10	11,5	8,52	102,80	22,5	—	106,34
1	0,76	100,21	12	8,88	102,94	23	16,45	106,52
1,5	1,14	100,31	12,5	9,23	103,08	23,5	—	106,70
2	1,52	100,42	13	9,59	103,23	24	17,11	106,89
2,5	1,90	100,53	13,5	9,94	103,38	24,5	—	107,08
3	2,28	100,64	14	10,29	103,53	25	17,77	107,27
3,5	2,66	100,75	14,5	—	103,68	25,5	—	107,46
4	3,03	100,87	15	10,99	103,83	26	18,42	107,65
4,5	3,40	100,98	15,5	—	103,99	26,5	—	107,84
5	3,78	101,10	16	11,69	104,14	27	—	108,04
5,5	4,14	101,22	16,5	—	104,30	27,5	—	108,24
6	4,52	101,34	17	12,39	104,46	28	—	108,43
6,5	4,89	101,46	17,5	—	104,63	28,5	—	108,63
7	5,26	101,59	18	13,07	104,79	29	—	108,83
7,5	5,62	101,72	18,5	—	104,95	29,4	—	108,99
8	5,99	101,85	19	13,76	105,12			
8,5	6,35	101,98	19,5	—	105,28			

NaCl ist unlösl. in absolutem Alk., aber etwas lösl., wenn derselbe durch H_2O verd. ist.

Spiritus von 53° oder einer Dichte von 0,9282 löst nach Gérardin (A. ch. phys. 4. 5. 129) folgende Mengen:

bei der T. . .	4°	10°	13°	23°	32°	44°	51°	60°
% NaCl . .	10,9	11,1	11,4	11,9	12,3	13,1	13,8	14,1

[1]) Lunge und Naville, 2. 19.

[2]) Gerlach in Z. anal. Ch. 1887. 438.

Lösungen von Kochsalz bei verschiedenen

Temperatur Grad	0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %	8 %	9 %	10 %	11 %	12 %
0	1,00070	1,0083	1,0159	1,0235	1,0312	1,03877	1,0465	1,0543	1,0621	1,0699	1,07764	1,0855	1,0933
1	1,0007	1,0083	1,0159	1,0235	1,0311	1,0386	1,0464	1,0542	1,0619	1,0697	1,0774	1,0852	1,0930
2	1,0008	1,0084	1,0159	1,0234	1,0310	1,0385	1,0462	1,0540	1,0617	1,0695	1,0771	1,0849	1,0927
3	1,0009	1,0084	1,0159	1,0234	1,0309	1,0384	1,0461	1,0538	1,0615	1,0692	1,0768	1,0846	1,0924
4	1,00092	1,0084	1,0159	1,0233	1,0308	1,0383	1,0459	1,0536	1,0613	1,0689	1,0766	1,0844	1,0921
5	1,0009	1,0083	1,0158	1,0232	1,0307	1,03815	1,0458	1,0534	1,0611	1,0687	1,07635	1,0841	1,0919
6	1,0008	1,0083	1,0157	1,0231	1,0305	1,0380	1,0456	1,0532	1,0608	1,0685	1,0761	1,0838	1,0916
7	1,0007	1,0082	1,0156	1,0230	1,0304	1,0378	1,0454	1,0530	1,0606	1,0682	1,0758	1,0835	1,0912
8	1,0007	1,0081	1,0155	1,0229	1,0303	1,0377	1,0453	1,0528	1,0604	1,0680	1,0755	1,0832	1,0909
9	1,0006	1,0080	1,0154	1,0228	1,0301	1,0375	1,0451	1,0526	1,0602	1,0677	1,0752	1,0829	1,0906
10	1,00058	1,0079	1,0153	1,0226	1,0300	1,03737	1,0449	1,0524	1,0599	1,0674	1,07496	1,0826	1,0903
11	1,0005	1,0078	1,0151	1,0225	1,0298	1,0371	1,0447	1,0522	1,0596	1,0671	1,0746	1,0823	1,0899
12	1,0004	1,0077	1,0150	1,0223	1,0296	1,0369	1,0444	1,0519	1,0594	1,0668	1,0743	1,0820	1,0896
13	1,0002	1,0075	1,0148	1,0221	1,0294	1,0367	1,0442	1,0516	1,0591	1,0665	1,0740	1,0816	1,0893
14	1,0001	1,0074	1,0147	1,0219	1,0292	1,0365	1,0439	1,0514	1,0588	1,0662	1,0737	1,0813	1,0889
15	1,00000	1,0072	1,0145	1,0217	1,0290	1,03623	1,0437	1,0511	1,0585	1,0659	1,07335	1,0810	1,0886
16	0,9999	1,0071	1,0143	1,0215	1,0288	1,0360	1,0434	1,0508	1,0582	1,0656	1,0730	1,0806	1,0883
17	0,9997	1,0069	1,0141	1,0213	1,0285	1,0357	1,0431	1,0505	1,0579	1,0653	1,0727	1,0803	1,0879
18	0,9996	1,0068	1,0139	1,0211	1,0283	1,0355	1,0429	1,0502	1,0576	1,0650	1,0724	1,0800	1,0875
19	0,9995	1,0066	1,0138	1,0209	1,0281	1,0352	1,0426	1,0500	1,0573	1,0647	1,0721	1,0796	1,0872
20	0,99932	1,0065	1,0136	1,0207	1,0278	1,03495	1,0423	1,0497	1,0570	1,0644	1,07175	1,0793	1,0868
21	0,9990	1,0062	1,0133	1,0204	1,0275	1,0346	1,0420	1,0494	1,0567	1,0641	1,0714	1,0789	1,0865
22	0,9988	1,0059	1,0130	1,0201	1,0272	1,0343	1,0417	1,0490	1,0564	1,0637	1,0711	1,0786	1,0861
23	0,9985	1,0055	1,0127	1,0198	1,0269	1,0340	1,0414	1,0487	1,0561	1,0634	1,0707	1,0782	1,0858
24	0,9982	1,0053	1,0124	1,0195	1,0266	1,0337	1,0411	1,0484	1,0557	1,0631	1,0704	1,0779	1,0854
25	0,99795	1,0050	1,0121	1,0192	1,0263	1,03340	1,0407	1,0481	1,0554	1,0627	1,07005	1,0775	1,0850
26	0,9977	1,0047	1,0118	1,0189	1,0260	1,0331	1,0404	1,0477	1,0550	1,0624	1,0697	1,0772	1,0846
27	0,9974	1,0045	1,0115	1,0186	1,0257	1,0327	1,0400	1,0474	1,0547	1,0620	1,0693	1,0769	1,0843
28	0,9971	1,0042	1,0112	1,0183	1,0253	1,0324	1,0397	1,0470	1,0543	1,0616	1,0690	1,0764	1,0839
29	0,9968	1,0039	1,0109	1,0179	1,0250	1,0320	1,0393	1,0467	1,0540	1,0613	1,0686	1,0760	1,0835
30	0,99657	1,0036	1,0106	1,0176	1,0246	1,03166	1,0390	1,0463	1,0526	1,0609	1,06824	1,0757	1,0831
35	0,9950	1,0019	1,0089	1,0158	1,0228	1,0298	1,0371	1,0444	1,0516	1,0589	1,0662	1,0735	1,0808
40	0,99315	1,0001	1,0070	1,0140	1,0209	1,02788	1,0351	1,0424	1,0496	1,0569	1,06407	1,0713	1,0786
45	0,9912	0,9981	1,0050	1,0119	1,0188	1,0257	1,0329	1,0401	1,0472	1,0544	1,0617	1,0689	1,0761
50	0,98913	0,9960	1,0028	1,0097	1,0166	1,02342	1,0306	1,0377	1,0449	1,0521	1,05921	1,0664	1,0736
55	0,9865	0,9934	1,0003	1,0071	1,0140	1,0209	1,0280	1,0351	1,0422	1,0494	1,0565	1,0637	1,0708
60	0,98397	0,9908	0,9977	1,0046	1,0114	1,0183	1,0254	1,0325	1,0396	1,0466	1,05373	1,0609	1,0681
65	0,9811	0,9880	0,9948	1,0016	1,0085	1,0153	1,0224	1,0295	1,0366	1,0437	1,0508	1,0579	1,0651
70	0,97830	0,9851	0,9919	0,9987	1,0055	1,01235	1,0195	1,0265	1,0336	1,0407	1,04779	1,0550	1,0622
75	0,9752	0,9821	0,9888	0,9956	1,0025	1,0093	1,0164	1,0235	1,0306	1,0377	1,0448	1,0520	1,0592
80	0,97212	0,9789	0,9858	0,9926	0,9995	1,00632	1,0134	1,0205	1,0276	1,0347	1,04181	1,0490	1,0562
85	0,9690	0,9758	0,9826	0,9894	0,9962	1,0031	1,0102	1,0173	1,0245	1,0316	1,0388	1,0460	1,0532
90	0,96587	0,9727	0,9795	0,9863	0,9931	0,99997	1,0071	1,0143	1,0214	1,0286	1,03569	1,0429	1,0502
95	0,9627	0,9695	0,9764	0,9832	0,9901	0,9969	1,0041	1,0112	1,0183	1,0255	1,0326	1,0398	1,0471
100	0,95944	0,9663	0,9732	0,9801	0,9870	0,99385	1,0010	1,0081	1,0152	1,0223	1,02947	1,0368	1,0441

Temperaturen nach Gerlach.

13 %	14 %	15 %	16 %	17 %	18 %	19 %	20 %	21 %	22 %	23 %	24 %	25 %	26 %
1,1011	1,1089	1,11668	1,1248	1,1329	1,1410	1,1491	1,15717	1,1655	1,1739	1,1822	1,1906	1,19897	1,2073
1,1008	1,1086	1,1164	1,1245	1,1326	1,1406	1,1487	1,1568	1,1651	1,1735	1,1818	1,1902	1,1985	1,2069
1,1005	1,1083	1,1161	1,1241	1,1322	1,1403	1,1483	1,1564	1,1647	1,1731	1,1814	1,1898	1,1981	1,2064
1,1002	1,1080	1,1157	1,1238	1,1319	1,1399	1,1479	1,1560	1,1643	1,1727	1,1810	1,1893	1,1977	1,2060
1,0999	1,1077	1,1154	1,1235	1,1315	1,1395	1,1476	1,1556	1,1639	1,1722	1,1806	1,1889	1,1973	1,2056
1,0996	1,1074	1,11512	1,1231	1,1312	1,1392	1,1472	1,15521	1,1635	1,1718	1,1802	1,1885	1,19681	1,2051
1,0993	1,1070	1,1148	1,1228	1,1308	1,1388	1,1468	1,1548	1,1631	1,1714	1,1797	1,1880	1,1964	1,2047
1,0990	1,1067	1,1144	1,1224	1,1304	1,1384	1,1464	1,1544	1,1627	1,1710	1,1793	1,1876	1,1959	1,2042
1,0986	1,1064	1,1141	1,1221	1,1301	1,1380	1,1460	1,1540	1,1623	1,1706	1,1789	1,1872	1,1954	1,2037
1,0983	1,1060	1,1137	1,1217	1,1297	1,1377	1,1457	1,1537	1,1619	1,1702	1,1784	1,1867	1,1950	1,2033
1,0980	1,1057	1,11334	1,1213	1,1293	1,1373	1,1453	1,15326	1,1615	1,1698	1,1780	1,1863	1,19454	1,2028
1,0976	1,1053	1,1130	1,1209	1,1289	1,1369	1,1448	1,1528	1,1611	1,1693	1,1776	1,1858	1,1941	1,2023
1,0973	1,1049	1,1126	1,1206	1,1285	1,1365	1,1444	1,1524	1,1606	1,1689	1,1771	1,1854	1,1936	1,2019
1,0969	1,1046	1,1122	1,1202	1,1281	1,1361	1,1440	1,1519	1,1602	1,1684	1,1767	1,1849	1,1932	1,2014
1,0966	1,1042	1,1118	1,1198	1,1277	1,1356	1,1436	1,1515	1,1597	1,1680	1,1762	1,1845	1,1927	1,2010
1,0962	1,1038	1,1114	1,1194	1,1273	1,1352	1,1431	1,15107	1,1593	1,1675	1,1758	1,1840	1,19228	1,2005
1,0959	1,1035	1,1111	1,1190	1,1269	1,1348	1,1427	1,1506	1,1588	1,1671	1,1753	1,1835	1,1917	1,2000
1,0955	1,1031	1,1107	1,1186	1,1265	1,1344	1,1423	1,1502	1,1584	1,1666	1,1748	1,1830	1,1912	1,1994
1,0951	1,1027	1,1103	1,1182	1,1260	1,1340	1,1418	1,1497	1,1579	1,1661	1,1743	1,1825	1,1906	1,1988
1,0948	1,1023	1,1099	1,1177	1,1256	1,1335	1,1414	1,1492	1,1574	1,1656	1,1738	1,1819	1,1901	1,1983
1,0944	1,1019	1,10947	1,1173	1,1252	1,1331	1,1409	1,14879	1,1569	1,1651	1,1733	1,1814	1,18956	1,1977
1,0940	1,1015	1,1091	1,1169	1,1248	1,1326	1,1405	1,1483	1,1565	1,1646	1,1728	1,1809	1,1891	1,1972
1,0936	1,1012	1,1087	1,1165	1,1244	1,1322	1,1400	1,1478	1,1560	1,1641	1,1723	1,1804	1,1886	1,1967
1,0933	1,1008	1,1083	1,1161	1,1239	1,1317	1,1395	1,1474	1,1555	1,1636	1,1718	1,1799	1,1881	1,1962
1,0929	1,1004	1,1079	1,1157	1,1235	1,1313	1,1391	1,1469	1,1550	1,1632	1,1713	1,1794	1,1877	1,1957
1,0925	1,1000	1,10749	1,1153	1,1231	1,1308	1,1386	1,14640	1,1545	1,1627	1,1708	1,1789	1,18709	1,1952
1,0921	1,0996	1,1071	1,1148	1,1226	1,1304	1,1381	1,1459	1,1540	1,1621	1,1703	1,1784	1,1865	1,1947
1,0917	1,0992	1,1066	1,1144	1,1221	1,1299	1,1376	1,1454	1,1535	1,1616	1,1698	1,1779	1,1860	1,1941
1,0913	1,0987	1,1062	1,1139	1,1217	1,1294	1,1372	1,1449	1,1530	1,1611	1,1692	1,1774	1,1855	1,1936
1,0909	1,0983	1,1057	1,1135	1,1212	1,1289	1,1367	1,1444	1,1525	1,1606	1,1687	1,1768	1,1849	1,1930
1,0905	1,0979	1,10530	1,1130	1,1208	1,1285	1,1362	1,14390	1,1520	1,1601	1,1682	1.1763	1,18439	1,1925
1,0882	1,0955	1,1028	1,1105	1,1182	1,1259	1,1336	1,1413	1,1493	1,1574	1,1655	1,1736	1,1817	1,1897
1,0859	1,0931	1,10039	1,1080	1,1157	1,1233	1,1310	1,13861	1,1467	1,1547	1,1628	1,1709	1,17892	1,1870
1,0833	1,0906	1,0978	1,1055	1,1131	1,1208	1,1284	1,1361	1,1441	1,1521	1,1601	1,1681	1,1761	1,1841
1,0808	1,0880	1,09521	1,1029	1,1105	1,1182	1,1259	1,13352	1,1415	1,1494	1,1574	1,1653	1,17326	1,1812
1,0780	1,0852	1,0924	1,1000	1,1076	1,1153	1,1229	1,1305	1,1385	1,1464	1,1544	1,1623	1,1703	1,1782
1,0752	1,0824	1,08955	1,0971	1,1047	1,1123	1,1208	1,12752	1,1355	1,1434	1,1514	1,1594	1,16732	1,1753
1,0723	1,0795	1,0866	1,0942	1,1018	1,1094	1,1170	1,1246	1,1325	1,1405	1,1484	1,1564	1,1614	1,1723
1,0694	1,0765	1,08373	1,0913	1,0989	1,1065	1,1140	1,12162	1,1296	1,1375	1,1455	1,1535	1,16144	1,1694
1,0664	1,0736	1,0808	1,0384	1,0960	1,1035	1,1111	1,1187	1,1266	1,1346	1,1425	1,1505	1,1584	1,1664
1,0635	1,0707	1,07787	1,0855	1,0930	1,1006	1,1082	1,11578	1,1237	1,1316	1,1395	1,1475	1,15540	1,1633
1,0604	1,0677	1,0749	1,0825	1,0901	1,0977	1,1053	1,1129	1,1208	1,1287	1,1366	1,1445	1,1524	1,1603
1,0574	1,0646	1,07187	1,0795	1,0871	1,0948	1,1024	1,10999	1,1179	1,1257	1,1336	1.1415	1,14941	1,1573
1,0544	1,0617	1,0689	1,0765	1,0842	1,0918	1,0994	1,1070	1,1149	1,1228	1,1306	1,1385	1,1464	1,1543
1,0514	1,0587	1,06594	1,0736	1,0812	1,0888	1,0964	1,10405	1,1119	1,1198	1,1276	1,1355	1,14338	1,1512

Alk. von 75° Stärke löst nach Würtz (Dictionnaire)

bei	14°	38°	71½°
% NaCl . . .	0,661	0,734	1,033

Alk. von 95,5° Stärke löst nach R. Wagner:

bei	15°	77¼°
% NaCl . . .	0,174	0,171

Bei der T. 15° löst nach H. Schiff Spiritus verschiedenen Gehalts folgende Mengen NaCl:

Alkohol im Weingeist	NaCl in der ges. Lsg.	Alkohol im Weingeist	NaCl in der ges. Lsg.
0 %	26,4 %	40 %	11,7 %
10	22,2	50	8,9
20	18,4	60	5,6
30	14,9	80	1,2

Methylalkohol von 40% löst 13% NaCl (H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **118**. 362).

Kochsalz übt auf Pflanzen einen bedeutenden — häufig schädlichen — Einfluss aus. Ein Tabakfeld kann z. B. durch darauf gestreutes Kochsalz völlig verdorben werden, weil der Tabak dadurch strunkig wird und kohlt, so dass ihn Niemand rauchen mag.

Anwendungen. Ein erwachsener Mensch, dessen Körper bei einem Gewicht von 75 kg 0,5 kg NaCl enthält, braucht jährlich 7 bis 8 kg NaCl als Nahrungsmittel. Zu Nahrungszwecken wird NaCl verbraucht, indem man Fische, Fleisch und Butter damit einsalzt. Ferner wird NaCl gebraucht: als Beimischung zum Viehfutter und zu Salzlecken für Vieh und Wild, zur Fabrikation der Salzsäure und der Soda; mitunter zur Darstellung von Cl und von Salmiak; zur chlorirenden Röstung armer Kupfererze (Pyritabbrände) und der Silbererze (in der Amalgamation und in dem Verfahren der Ag-Gewinnung von Augustin); in der Al-Fabrikation; zum Aussalzen der Seife; zum Glasiren von Thongeschirren und als Flussmittel; in der Weissgerberei (zur Bereitung der Alaunbeize); in der Loh- oder Rothgerberei (beim Schwitzen der Häute); zum Conserviren von Schiffsbauholz und Eisenbahnschwellen.

Wirthschaftliches und Statistik. Die Gewinnungskosten des Salzes berechnen sich nach der Enquête sur les sels von 1866 (Lunge und Naville 2. 39. 57) wie folgt:

Für die Meersalinen im südlichen Frankreich:

Bewegung der Wässer	0,56 Frcs.
Herausheben des Salzes	1,45 „
Steuer	0,36 „
Miethe	0,02 „
Unterhaltung	1,89 „
Allgemeine Kosten	0,51 „
Amortisirung	0,48 „
Verlust an Salz durch Verstreuung etc. . .	0,47 „
Verladung auf Schiffe oder Wagen	1,14 „
Gewinnungskosten von 1 t Salz	6,81 Frcs.

ab Saline ohne Verzinsung des Kapitals.

Für die Saline Camarade (Gironde) aus Soole von 24 bis 25° Baumé:

240 kg Holz	3,20 Frcs.
Arbeitslohn	1,32 „
Allgemeine Kosten und Verzinsung des Kapitals .	5,50 „
Gewinnungskosten von 1 t Salz ab Saline . . .	10,02 Frcs.

Für die Saline Gouhenans (Haute-Saône):

Pumpen der Salzsoole	0,26 Frcs.
Brennmaterial	6,45 „
Arbeitslohn für Fabrikation und Verladung . . .	2,12 „
Unterhaltung	1.73 „
Allgemeine Kosten, Steuer, Versicherung, Zinsen .	5,75 „
Gewinnungskosten von 1 t Salz ab Saline . . .	15,31 Frcs.

Die Förderkosten von 1 t Steinsalz betragen etwa 3 bis 4 Mk.

In England stellt sich der Gewinnungspreis für 1 t NaCl in Form von ges. Soole auf 0,50 Mk.

Der Verkauf von Salz ist im Deutschen Reiche, Oesterreich-Ungarn, Italien, Russland, Frankreich, Britisch-Ostindien und China Staatsmonopol oder steuerpflichtig. England erhob früher eine Steuer von 600 Mk. für 1 t Salz, hat diese Steuer aber seit dem Jahre 1824 abgeschafft (Heinzerling, Ch. Tech. **1888**. 375; Ch. Ind. **1888**. 585). Frankreich erhob noch 1858 eine Steuer von 100 Frcs. für 1 t Salz (Mond, Ch. Ind. **1886**. 10), hat dieselbe aber seitdem bedeutend ermässigt (Ch. Ind. **1889**. 342), England, Spanien, Portugal und die Vereinigten Staaten von Nordamerika erheben jetzt keine Salzsteuer.

Nach Mulhall (Dictionary of Statistics **1886**. 398) betrugen die Steuereingänge für 1000 kg Kochsalz:

im Deutschen Reiche	72,20 Mk.
in Oesterreich-Ungarn	30,55 „
„ Italien	27,33 „
„ Russland	60,29 „
„ Frankreich	16,05 „
„ Britisch-Ostindien	148,35 „

Im Deutschen Reiche unterliegt das Salz, welches Speisezwecken dient, einer Abgabe von 120 Mk. für 1000 kg. Das Salz, welches nach dem Auslande geht, oder welches zu inländischen Fabrikationszwecken und als Viehsalz dient, hat dagegen nur eine Abgabe von 2 Mk. für 1 t zu tragen. Das Salz für industrielle Zwecke wird mit Beimischungen versehen, denaturirt, welche es zu Speisezwecken unbrauchbar machen, ohne seiner industriellen Benutzung zu schaden.

Zur Denaturirung des Salzes benutzte Mittel: Zu landwirthschaftlichen Zwecken: 1. Viehsalz. Bei Sudsalz: 1/4 % Eisenoxyd und 1/4 bis 1 % Wermuthkrautpulver. Bei Steinsalz: 3/8 % Eisenoxyd und 1/4 bis 1/2 % Wermuthkrautpulver. Bei Lecksteinviehsalz: 1/4 bis 3/8 % Eisenoxyd und 1/4 % Holzkohlenmehl. 2. Düngesalz: 1/4 % Petroleum oder Karbolsäure, 2 % Kohlenstaub, 1/2 bis 1 % Russ; 1 % Seifenpulver, 1/4 % Kienöl.

Zu gewerblichen Zwecken: 1. Salzhändler (auf Vorrath) 1/4 bis 3/8 % Eisenoxyd oder Kienruss und 1/2 % Thran; 1 % Seifenpulver; 3/4 % Pb_3O_4. 2. Soda- und Glaubersalzfabriken: 2 bis 5 % calcinirtes Natriumsulfat; 4 bis 5 % calcinirte Soda; 1 bis 5 % H_2SO_4; 2 bis 4 % HCl; 2 % Braunkohlenmehl; 1 % Braunstein; 5 % Anilin-Mutterlauge; 1/4 % Petroleum; beliebige Menge Rohsulfat. 3. Färbereien und Farbenfabriken: 2 bis 5 % Anilinfarbstoffe; 1 bis 1 1/2 % Indigobrühe, Fuchsin oder Jodlauge; 10 % Kupfervitriol; 5 % Kupferchlorid oder chromsaures Kali; 1 % Seifenpulver; 3/4 % Pb_3O_4; 2 % Kohlenstaub oder H_2SO_4; 4 % Eisenvitriol; 1/4 % Petroleum, Kienöl oder Karbolsäure; Pikrinsäure. 4. Chemische Fabriken: 2 bis 5 % H_2SO_4; 2 % rauchende HCl oder H_2SO_4; 1/4 % Carbolsäure, Kreosot oder Kienöl; 1 % Seifenpulver oder Braunstein mit 1/4 % Petroleum; 1/2 % Thran und 1/4 bis 3/8 % Eisenoxyd; 3/4 % Holzessigsäure; 10 % kryst. Soda; 1/2 % Schmieröl; 5 % Anilinmutterlauge. 5. Glashütten und Glasfabriken: 1 % Braunstein und 1/2 % Thran; 1 % Braunstein; 4 % Eisenvitriol; 1/4 % Kienruss; 1/4 % Petroleum, Kienöl oder Karbolsäure; 5 % Fluorcalcium; 1 % Seifenpulver; 100 % Mergelasche; 2 % Steinkohlenmehl; 7 % Glaubersalz. 6. Oelfabriken und Raffinerien: 1 % Braunstein oder Seifenpulver; 5 % Thran; 1/4 % Kienöl; 3/4 % Pb_3O_4; 6 % Alaun. 7. Seifen- und Stearinkerzenfabriken: 1 % Seifenpulver oder Braunstein; 1/4 % Petroleum, Kienöl oder Karbolsäure; 5 % Thran-, Palm- oder Kokosöl; 1/2 % Braunkohlenöl; 2 % Kohlenpulver. 8. Gerbereien, Lederfabriken, Häutehändler und Pelzwaarenfabrikanten: 1 % Seifenpulver, Smalte, Braunstein oder Russ; 1/4 bis 3/8 % Eisenoxyd oder Kienruss und 1/2 % Thran; 1/4 % Petroleum, Kienöl oder Karbolsäure; 6 % Alaun und 1/4 % Kienöl; 10 % Alaun, 1/2 % Kienruss; 3/4 % Pb_3O_4; 2 % Kohlenstaub oder Torfmehl; 1/2 % Braunkohlenöl oder Thieröl. 9. Schiffbauereien: 1/4 % Petroleum; 1 % Seifenpulver. 10. Zu Zwecken der Metallbearbeitung: 1/4 % Petroleum oder Karbolsäure; 1 bis 5 % Braunstein; 1 % Russ; 1/2 % Thran und 1 % Braunsteineisenoxyd; 2 % Kohlenstaub; 3 % Rückstände aus der H_2SO_4-Fabrikation; 2 % rauchende HCl; 3 % Schwefelkies; 5 % Klauenmehl; 1/2 % Braunkohlenöl; Kalkhydrat. 11. Steingutöfenfabriken und Töpfereien: 1/4 % Petroleum oder Karbolsäure;

1 % Braunstein, Smalte, Seifenpulver oder Russ; 2 % Kohlenstaub; 3/4 bis 1 % Pb_3O_4; 1/2 % Kienruss; 0.08 % stinkendes Thieröl; 1/2 % Thran und 1/4 % Kienruss; 12 % Steinkohlenstaub; 2 % Holzkohlenpulver; 5 % Zinn- oder Bleiasche; Sand. 12. Schwerspathfabriken: 1 % H_2SO_4; 2 % Braunkohle. 13. **Papierfabriken:** 1/4 % Petroleum; 1/4 % Braunstein. 14. **Kunstwolle- und Tuchfabriken, Webereien:** 1/4 % Kienöl oder Karbolsäure; 1 % Seifenpulver oder Russ. 15. **Zur Eisbereitung und Konservirung:** 1/4 % Petroleum oder Karbolsäure; 1 % Braunstein oder Seifenpulver; 1 bis 2 % Kohlenstaub oder Torfmehl; 3/4 % Pb_3O_4; 1/2 % Thran; 4 % Eisenvitriol. 16. Zu sonstigen Zwecken: Für Aquarien: Verdünnung in Wasser. Zum Eisschmelzen: 1/4 % Petroleum oder Karbolsäure; 1 % Braunstein oder Russ; 1/4 % Eisenoxyd und 1/2 % Thran; 2 % Steinkohlenmehl; 3/4 % Pb_3O_4; 4 % Eisenvitriol. Zur Vertilgung des Graswuchses: gemahlenen Pfannenstein mit Braunkohle. (Heinzerling, Ch. Techn. 376.)

Wegen weiterer Angaben vergl. man Ch. Ind. **1885**. 31, 406; **1886**. 391; **1887**. 534; **1889**. 24; **1890**. 503.

Salzstatistik.

Die Salzproduktion im Deutschen Reiche ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Salzproduktion im Deutschen Reiche.

Jahr	Steinsalz		Salz aus Soole		Werth von 1000 kg in Mk.		Salz im Ganzen	
	Menge in t = 1000 kg	Werth in 1000 Mk.	Menge in t = 1000 kg	Werth in 1000 Mk.	Steinsalz	Sudsalz	Menge in t	Werth in 1000 Mk.
1880	272 300	1 805	450 200	11 867,0	6,63	26,35	722 500	13 672,0
1885	377 491	1 955	461 292	11 751,3	5,20	25,47	838 783	13 706,3
1890	557 060	2 473	492 584	13 286,3	4,44	26,97	1 049 644	15 759,3
1891	666 793	2 979	503 386	13 422,3	4,47	26,83	1 170 179	16 401,3
1892	662 577	2 832	504 687	13 843,0	4,27	27,43	1 167 264	16 675,0

Die Salzbewegung im Deutschen Reiche während der Kalenderjahre ist in folgender Tabelle dargestellt:

Ein- und Ausfuhr von Salz im freien Verkehr des Deutschen Reiches.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in t	Werth in 1000 Mk.	Menge in t	Werth in 1000 Mk.
1880	31 641	814	147 663	4 430
1885	24 148	493	118 340	2 899
1890	20 961	420	199 467	3 555
1891	20 751	1 245	254 370	3 939
1892			197 371	
1893			196 095	

Die **Einfuhr** kam fast ausschliesslich aus Grossbritannien und bestand hauptsächlich aus weissem Siedesalz zu Speisezwecken.

Die **Ausfuhr** des deutschen Salzes richtete sich in den letzten Jahren vorwiegend nach Oesterreich-Ungarn, Schweden und Norwegen, Russland und nach Britisch-Ostindien. Dadurch, dass die englische Steinsalz-Association die Salzpreise hoch gehalten hat, ist die Ausfuhr lohnender geworden, so dass über die Hälfte der deutschen Ausfuhr als Steinsalz nach Ostindien geht.

Der Salzverbrauch im Deutschen Reiche ist in folgender Tabelle angegeben:

Salzverbrauch im Deutschen Reiche.

Jahr	Zu Speisezwecken		Zu anderen als Speisezwecken		Ueberhaupt	
	Menge in t	Auf den Kopf der Bevölkerung kg	Menge in t	Auf den Kopf der Bevölkerung kg	Menge in t	Auf den Kopf der Bevölkerung kg
1880/81	343 389	7,7	276 118	6,2	619 507	13,9
1884/85	354 896	7,7	339 026	7,4	693 922	15,1
1890/91	381 203	7,7	465 438	9,4	846 641	17,1
1891/92	386 362	7,7	484 035	9,7	870 397	17,4
1892/93	383 444	7,6	511 240	10,1	894 684	17,7

Der Salzverbrauch zu anderen als Speisezwecken vertheilt sich wie folgt:

Salzverbrauch im Deutschen Reiche zu anderen als Speisezwecken.

Jahr	Zur Viehfütterung t	Zur Düngung t	In Glaubersalz- und Sodafabriken t	In chemischen und Farbenfabriken t	Zur Seifen- und Kerzenfabrikation, Oelraffinerien t	In der Lederindustrie t	In der Metallwaarenindustrie t	In der Glas- u. Thonwaarenindustrie t	Sonst in der Technik t
1880/81	95 777	2 801	122 863	11 737	5 584	7 634	4 989	2 425	22 309
1884/85	99 293	3 094	192 148	17 562	6 578	9 820	5 732	1 895	2 904
1889/90	100 727	3 131	251 450	29 796	7 780	16 705	15 119	1 882	5 626
1890/91	105 713	3 229	275 508	31 925	7 017	17 956	14 100	1 801	8 189
1891/92	118 779	3 280	273 678	36 258	7 865	17 679	17 684	1 721	7 091
1892/93	113 888	3 491	294 801	38 705	8 649	18 203	21 686	1 903	9 914

Aus der Tabelle ist die beträchtliche Steigerung des Salzverbrauches namentlich in der chemischen Industrie erkennbar.

Oesterreich-Ungarn.

Die Salzmenge, welche in Oesterreich gewonnen wird, besteht zu 1/2 bis 2/3 aus Sudsalz, zu 1/7 bis 1/4 aus Steinsalz und zu etwa 1/3 aus Seesalz und Industriesalz.

Salz in Oesterreich (und Galizien).

Jahr	Produktion		Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch	
	Menge in t	Werth in 1000 fl.	t	t	Menge in t	Auf den Kopf der Bevölkerung kg
1885	270 398	21 628	22 459	16 718	276 139	12,0
1890	303 482	23 040	17 789	6 415	314 856	13,1
1891	300 817	22 633	26 800	4 861	322 756	13,4
1892	285 000		27 836	10 088	302 748	

Der Preis des Salzes betrug bei der Einfuhr 10 fl., bei der Ausfuhr 18 fl. für 1000 kg.

Die ungarische Salzproduktion hat sich seit 1880 ziemlich konstant aus folgenden Mengen zusammengesetzt:

Steinsalz . . 150 000 t im Jahr,
Sudsalz . . . 6 500 t „ „
Industriesalz . 5 000 t „ „

Die Ein- und Ausfuhr ist in der angeführten bereits enthalten.

Italien
erzeugte und verbrauchte folgende Mengen Salz:

Salz in Italien.

Jahr	Salzproduktion				Salz-Ausfuhr	Salzverbrauch		Salzpreise in Lire für 1000 kg		
	Meersalz	Steinsalz	Sudsalz	Im Ganzen		Menge	Auf den Kopf der Bevölkerung	Meersalz	Steinsalz	Sudsalz
	t	t	t	t	t	t	kg			
1885	410 255	17 204	10 678	438 137	179 147	258 990	9,1		17,89	26,98
1890	448 827	17 099	9 879	475 805	188 393	287 412	9,6	10,21	15,10	34,31
1891	347 274	31 285	9 258	387 817	179 831	207 986		8,84	12,13	28,83
1892				419 000						

Die Einfuhr von Chlornatrium in jeder Form ist in Italien verboten. Genauere Angaben über die italienischen Salinen in Ch. Ind. **1893**. 230 und 240.

Frankreich
erzeugte folgende Mengen Salz in Tonnen:

Jahr	Aus Meersalinen		Steinsalz und Sudsalz	Im Ganzen	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch	
	des Südens	des Westens					Menge	Auf den Kopf der Bevölkerung
				t	t	t	t	kg
1885	163 067	148 515	389 087	700 669	12 076	81 563	631 182	16,5
1890	256 710	95 000	490 819	842 529	24 724	58 179	809 075	21,1
1891	230 565	78 000	502 110	810 675	23 190	67 845	766 020	19,9
1892	269 000	195 000	510 000	974 000				

Bei Ein- und Ausfuhr wurden gerechnet: 1000 kg Steinsalz zu 30 Frcs., 1000 kg Sudsalz zu 50 Frcs.

Grossbritannien
erzeugt wesentlich Sudsalz; nur etwa 1/15 der Gesammtproduktion besteht in Steinsalz.

Jahr	Salzproduktion		Preis von 1 t in Mk.	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch	
	Menge in t	Werth in £				Menge	Auf den Kopf der Bevölkerung
				t	t	t	kg
1885	2 207 683	780 615	7,07		921 869		
1890	2 146 849	1 100 014	10,25	235 641	726 021	1 656 469	43,7
1891	2 043 571	976 824	9,55	206 900	671 265	1 579 206	41,5
1892	1 988 000	869 000	8,74				

Etwa 2/3 der Ausfuhr geht nach den britischen Kolonien. Der Werth der Ausfuhr von 1891 betrug 596 408 £. Von dem Gesammtverbrauch entfällt etwa die Hälfte auf die Sodafabrikation.

Spanien
führte folgende Mengen Salz aus (hauptsächlich Meersalz):

1889: 323 602 t im Werthe von 4 854 026 Pesetas,
1890: 258 030 t „ „ „ 3 870 451 „
1891: 219 000 t „ „ „ 3 285 000 „

Portugal
erzeugte im Jahre 1884 etwa 250 000 t Meersalz und führte 1888 172 569 t Salz aus.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Salzproduktion:

Jahr	Anzahl Barrels (zu 1/8 t)	Menge in t	Werth in Dollars	Preis für 1 t Mk
1885	7 038 653	879 831	4 825 345	23,03
1890	9 727 697	1 261 596	5 614 472	18,69
1891	10 229 691	1 278 711	5 872 186	18,94
1892	11 585 754	1 448 219	5 879 222	17,05

Die Bewegung in Salz während derselben Jahre ist in folgender Tabelle dargestellt:

Jahr	Import		Export	
	Bushels (= 1/40 t)	Werth in Dollars	Bushels (= 1/40 t)	Werth in Dollars
1880	17 138 194	1 848 174	22 179	6 613
1885	16 136 899	1 538 316	73 242	26 440
1890	9 604 046	932 905	160 023	35 236
1891	8 276 000	793 115	93 612	29 510
1892	8 153 630	768 734	97 456	31 648

Die Salzstatistik aller übrigen Länder ist aus folgenden Generaltabellen für die Jahre 1880 und 1890 ersichtlich:

(Tabellen siehe Seite 244 und 245.)

Aus diesen Tabellen ergibt sich eine Vermehrung der Produktion und eine Abnahme des Handels, weil man in allen Ländern erfolgreich bemüht ist, die heimischen Hülfsquellen besser auszunutzen.

Jurisch.

Salzstatistik der Erde um das Jahr 1880.

Menschenzahl zu 1380 000 000 angenommen.

Land	Jahr	Produktion	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch		Quelle
					Menge	Auf den Kopf der Bevölkerung	
		t	t	t	t	kg	
Deutsches Reich	1880	722 500	31 641	147 663	606 478	13,4	Statistik
Oesterreich-Ungarn	1880	413 819	30 144	28 835	415 128	10,9	Statistik
Rumänien	1880	76 500	400	24 900	52 000	10,0	Schätzung
Griechenland	1880	15 500		—	15 500	7,9	Annahme
Italien	1880	294 844	665	111 230	184 279	6,6	Statistik
Schweiz	1881	35 000	12 400	2 300	45 100	15,8	v. Scherzer
Frankreich	1880	693 054	22 708	70 656	645 106	17,2	Statistik
Algier	1884	13 036	6 764	—	19 800	6,0	Zum Theil geschätzt
Belgien	1880	12 000	90 416	2 954	99 462	18,0	Zum Theil geschätzt
Niederlande	1880	—	54 932	807	54 125	13,3	Statistik
Grossbritannien und Irland	1880	2 645 000	7 526	1 051 240	1 601 286	45,7	Statistik
Spanien	1880	298 454	3 100	150 921	150 633	9,0	Geschätzt
Portugal	1884	250 000	—	208 600	41 400	9,0	Geschätzt
Dänemark	1880	—	23 300	1 300	22 000	11,0	Geschätzt
Norwegen	1880	—	19 200	—	19 200	10,0	Geschätzt
Schweden	1880	—	45 650	—	45 650	10,0	Geschätzt
Russland	1879	817 745	—	—	817 745	10,2	Statistik
China	1880	1 730 000	20 000	—	1 750 000	5,0	Geschätzt
Japan	1880	317 500	20 000	—	337 500	9,0	Geschätzt
Vereinigte Staaten Amerikas	1880	745 133	428 455	555	1 173 033	23,2	Statistik
Alle übrigen Länder	1880	2 145 340	984 660	—	3 130 000	5,0	Schätzung
Auf der Erde		11 225 425	1 801 961	1 801 961	11 225 425	8,1	

Salzstatistik der Erde um das Jahr 1890.

Menschenzahl zu 1480 000 000 angenommen.

Land	Jahr	Produktion	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch		Quelle
					Menge	Auf den Kopf der Bevölkerung	
		t	t	t	t	kg	
Deutsches Reich	1890	1 049 644	20 961	199 467	871 138	17,6	Statistik
Oesterreich-Ungarn	1890	467 236	17 789	6 415	478 610	11,5	Statistik
Rumänien	1890	80 000	—	26 000	54 000	10,0	Geschätzt
Griechenland	1888	17 500	—	—	17 500	8,0	Geschätzt
Italien	1890	475 805	Null	188 393	287 412	9,6	Statistik
Schweiz	1890	40 000	9 000	1 000	48 000	16,4	A. Furrer
Frankreich	1890	842 529	24 724	58 179	809 074	21,1	Statistik
Algier	1890	24 000	1 000	—	25 000	6,5	Zum Theil geschätzt
Belgien	1890	100 000	107 352	4 668	202 684	33,2	Produktion geschätzt
Holland	1890	—	75 438	1 140	74 298	16,1	Statistik
Grossbritannien und Irland	1890	2 146 849	235 641	726 021	1 656 469	43,7	Statistik
Spanien	1890	320 896	95 228	258 030	158 094	9,0	Geschätzt
Portugal	1888	214 869	—	172 569	42 300	9,0	Zum Theil geschätzt
Dänemark (mit Island)	1890	—	26 753	772	25 981	11,3	Statistik
Norwegen	1890	—	19 887	—	19 887	10,0	Geschätzt
Schweden	1890	—	47 850	—	47 850	10,0	Geschätzt
Russland	1889	1 392 000	—	—	1 392 000	12,3	Statistik
China	1890	1 648 486	151 514	—	1 800 000	5,0	Geschätzt
Japan	1890	354 530	50 000	—	404 530	10,0	Geschätzt
Vereinigte Staaten Amerikas	1890	1 261 596	240 101	4 000	1 497 697	23,8	Statistik
Britische Kolonien	1889	1 200 000	450 000	—	1 650 000	5,4	Zum Theil geschätzt
Alle übrigen Länder	1890	1 605 884	73 416	—	1 679 300	5,0	Geschätzt
Auf der Erde		13 241 824	1 646 654	1 646 654	13 241 824	8,9	

Chlorkalium

und die Stassfurter Industrie.

Vorkommen. KCl und Kalisalze überhaupt finden sich weit verbreitet im Meerwasser und in Mineralien (namentlich Feldspath), aus denen sie in die Pflanzen- und Thierkörper übergehen. Für technische Zwecke benutzbare Kaliquellen sind folgende:

A) Anorganische Kaliquellen: 1. Das Meerwasser und die Mutterlaugen der Meersalinen. 2. Die natürlichen Mutterlaugensalze Kainit, Schönit, Carnallit und Sylvinit. 3. Feldspath (Orthoklas), Leucit, Kaliglimmer, Glaukonit, Phonolith, Trachyt, Alunit u. a. 4. Der natürliche Kalisalpeter (Ostindien).

B) Organische Kaliquellen: 5. Asche der Pflanzen, namentlich der Laubhölzer. 6. Die Meeralgen (als Nebenprodukt der J-Gewinnung). 7. Die Schlempekohle von der Verarbeitung der Runkelrübe. 8. Der Schweiss der Schafwolle.

Für das Chlorkalium speziell kommen nur die unter 1. und 2. genannten Quellen in Betracht. Die Verarbeitung der Mutterlaugen der Meersalinen auf Chlorkalium ist bereits bis zur Gewinnung des künstlichen Carnallits beschrieben worden. Die Behandlung des letzteren zur Darstellung von Chlorkalium entspricht dem Stassfurter Verfahren. Die Entstehung der Steinsalzlager und der Mutterlaugensalze ist ebenfalls bereits beschrieben worden (S. 212).

Die zur Bildung des Stassfurter Salzlagers erforderliche Zeit wird auf 15 000 Jahre berechnet. Durch die Verdunstung des Meerwassers während der wärmeren Jahreszeit schied sich hier eine 7 bis 9 cm dicke Schicht Chlornatrium ab; in der kälteren Jahreszeit dagegen aus dem frisch zufliessenden Salzwasser eine etwa 7 mm starke Schicht Anhydrit, $CaSO_4$, gleichsam als Jahresring. Als der weitere Zufluss von Meerwasser aufhörte, begannen auch die K- und Mg-Salze aus der angesammelten Mutterlauge auszukrystallisiren. An Stelle der Anhydritschnüre traten im Steinsalz zunächst solche von Polyhalit auf, wonach die etwa 60 m mächtige Steinsalzschicht die Polyhalitregion genannt wird. In der darauf folgenden Ablagerung, der Kieseritregion, wurde das noch immer vorherrschende Steinsalz mit Kieserit und Carnallit durchsetzt. Das letztere Salz trat nun in reichlicheren Mengen auf, bis das sich ausscheidende Salzgemisch schliesslich in ein bauwürdiges Carnallitlager überging. Der Carnallit bildet in einer Mächtigkeit von 25 m das Hangende des ganzen Salzlagers; derselbe ist aber mit Steinsalz und Kieserit derart durchwachsen, dass die Schicht aus durchschnittlich 55 % Carnallit, 26 % Steinsalz, 17 % Kieserit und 2 % Anhydrit mit Thon besteht. Ausserdem enthält der Carnallit auch Boracit in Knollen eingelagert, welcher durch Ausklauben besonders gewonnen wird. Der Carnallit wurde durch eine etwa 8 m mächtige Salzthonschicht zugedeckt, welche wesentlich aus Calciumsulfat, Magnesiumkarbonat und Thon besteht. Darüber hat sich eine 40 bis 90 m mächtige Anhydritschicht und schliesslich bunter Sandstein abgelagert. Nur an wenigen Stellen ist zwischen den beiden letzteren eine 40 bis 120 m mächtige Schicht von jüngerem Steinsalz mit nur wenigen Polyhalitjahresringen eingebettet. Durch die von SO nach NW gehende Erhebung, den Egeln-Stassfurter Roogensteinsattel, wurde das Salzlager in zwei Theile geschieden, worauf durch eindringendes Wasser die Salze theils gelöst, theils zersetzt wurden. Der Carnallit hinterliess ein Gemenge von Chlorkalium, Steinsalz und Kieserit als sogen. Hartsalz, setzte sich aber in seinen oberen Schichten mit Sulfaten auch zu Kainit um. Man vergleiche die Schnitte durch die wichtigsten Stellen des Stassfurter Salzlagers nach Precht, (Die Salzindustrie von Stassfurt. 1889 und 1891), Fig. 58 und 59.

Wie weit sich das Stassfurter Kalisalzlager erstreckt, weiss man jetzt noch nicht. Im Mai 1892 traf man in Zecha bei Sondershausen in 630 m Tiefe auf

Kalialze. Auch bei Duderstadt ist ein Kalisalzlager aufgefunden (Ch. Z. **1891**. 443), ebenso bei Braunschweig, Kaiseroda bei Salzungen und bei Westerlinde bei Goslar.

Ein ähnliches Kalisalzlager befindet sich bei Kalusz, südlich von Lemberg, welches in seinen oberen Schichten fast ausschliesslich aus Kainit und Sylvin

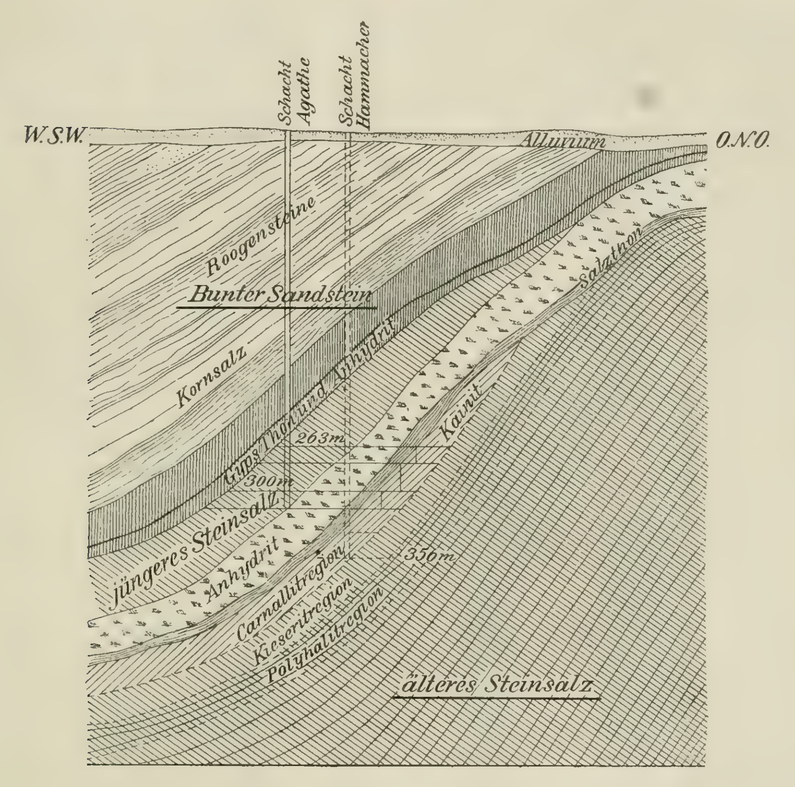


Fig. 58. Querprofil durch Neu-Stassfurt.

besteht. Carnallit ist erst in grösserer Tiefe angetroffen worden. Dagegen scheint das entsprechend mächtige Steinsalz zu fehlen, so dass man annehmen darf, dass das Kaluszer Kalisalzlager die Mutterlaugensalze des Steinsalzlagers von Wieliczka enthält, dem die Kalisalze fehlen. Man vergl. A. Frank in Hofmann's Ber. **1875**. 378; E. Pfeiffer, Kali-Industrie **1887**. 72.

Die Stassfurter Salze.

Geschichtliches. Da der seit alter Zeit in Stassfurt vorhandenene Salinenbetrieb nicht mehr ergiebig genug war, wurde von der Preussischen Regierung 1839 ein Bohrloch angesetzt, welches 1843 in einer Tiefe von 256 m die oberste Decke des Salzgebirges erreichte. Die hier entspringende Soole enthielt aber viel Magnesia- und Kalisalze; daher wurde weiter gebohrt und in 280 m Tiefe das Steinsalz gefunden. 1852 wurden zwei Schächte (Manteuffel und von der Heydt) angehauen und in 5 Jahren bis auf 330 m in das Steinsalz niedergebracht. Die Bohrung wurde in einer Tiefe von 581 m eingestellt, ohne das Liegende des Steinsalzes erreicht zu haben. Eine Reihe anderer Schächte wurde von der anhaltischen Regierung und von Privatgesellschaften angelegt (Leopoldshall, Neustassfurt, Westeregeln, Aschersleben) (F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, Halle 1864 und 1875; A. Frank in Hofmann's Ber. **1875**. 351; C. Ochsenius, Die

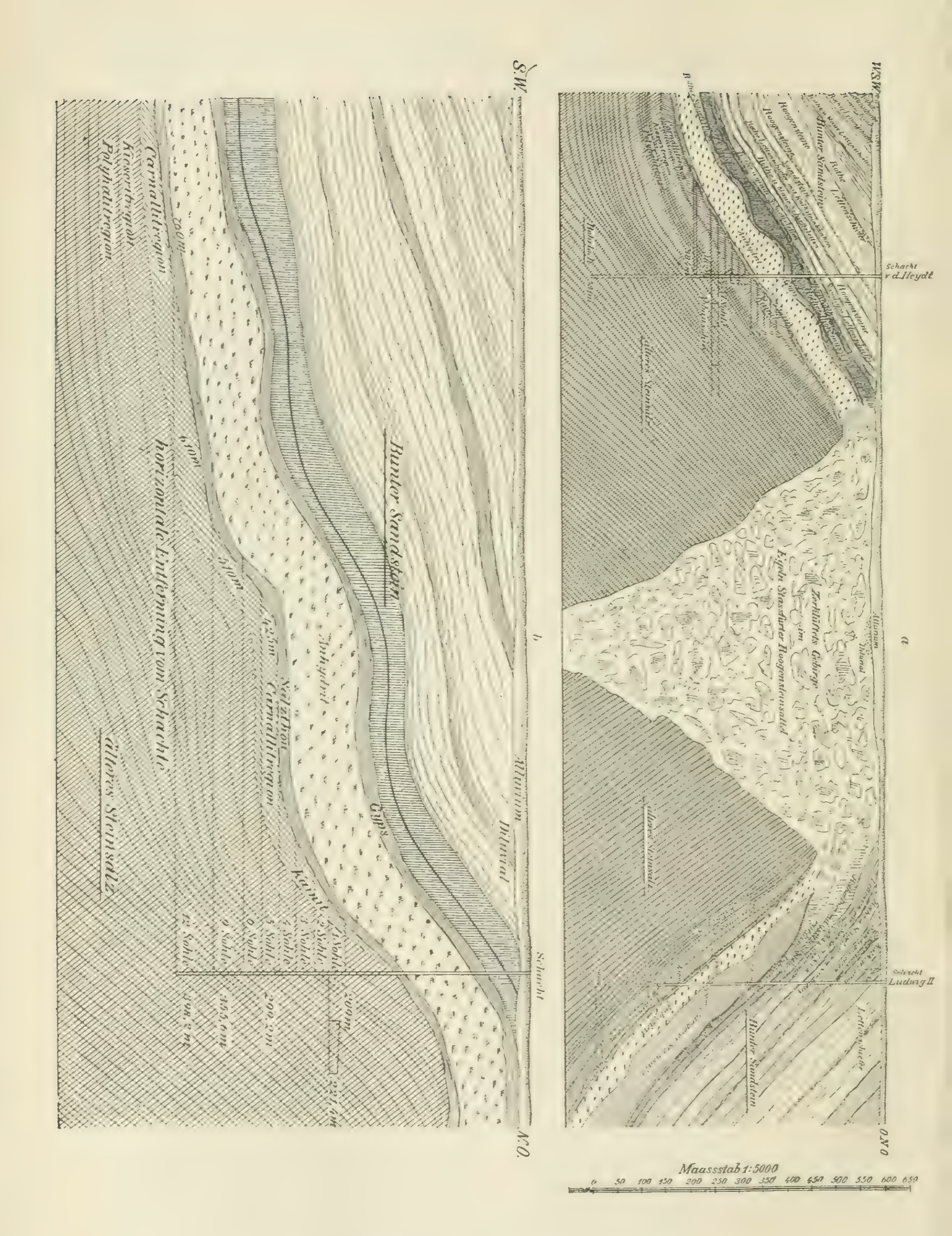


Fig. 59. Schnitte durch das Stassfurter Salzlager.

a Querprofil der Schächte v. d. Heydt und Ludwig II.
b Querprofil durch Leopoldshall.

Bildung der Steinsalzlager, Halle 1877; E. Pfeiffer, Handbuch der Kali-Industrie, Braunschweig 1887; Precht, Die Salzindustrie von Stassfurt 1889 und 1891; weitere Angaben in Frémy, Encycl. 5. 449).

Zusammensetzung der Salze. Als ursprüngliche Bildungen sind folgende anzusehen:

Name des Minerals	Formel	Zusammensetzung in reiner Form %	SG.	100 Thle. H_2O von 18,75° lösen Thle	Synonyma
Steinsalz . .	$NaCl$	100 Chlornatrium	2,200	36,2	
Anhydrit . .	$CaSO_4$	100 Calciumsulfat	2,968	0,20	Karstenit
Polyhalit .	K_2SO_4 $+ MgSO_4$ $+ 2\,CaSO_4$ $+ 2\,H_2O$	28,90 Kaliumsulfat 19,93 Magnesiumsulfat 45,18 Calciumsulfat 5,99 Wasser	2,72	wird durch H_2O zersetzt	Polyhallit
Kieserit . .	$MgSO_4$ $+ H_2O$	87,10 Magnesiumsulfat 12,90 Wasser	2,517	40,9	Martinsit
Carnallit . .	KCl $+ MgCl_2$ $+ 6\,H_2O$	26,76 Chlorkalium 34,50 Chlormagnesium 38,74 Wasser	1,618	64,5	
Boracit . . . (kryst.)	$2\,Mg_3B_8O_{15}$ $+ MgCl_2$	89,39 Magnesiumborat 10,61 Chlormagnesium	2,91 2,95	sehr wlösl.	Stassfurtit (amorph, 2,91 SG.)
Douglasit .	$2KCl$ $+ FeCl_2$ $+ 2\,H_2O$	47,75 Chlorkalium 40,71 Eisenchlorür 11,54 Wasser	-		

Als spätere Bildungen durch Zersetzung dieser Salze kommen vor:

Name des Minerals	Formel	Zusammensetzung in reiner Form %	SG.	100 Thle. H_2O von 18,75° lösen Thle.	Synonyma
Sylvin	KCl	100 Chlorkalium	2,025	34,50	Leopoldit Schätzellit Hövelit
Kainit . . .	K_2SO_4 $+ MgSO_4$ $+ MgCl_2$ $+ 6\,H_2O$	36,34 Kaliumsulfat 25,24 Magnesiumsulfat 18,95 Chlormagnesium 19,47 Wasser	2,138	50	
Schönit . .	K_2SO_4 $+ MgSO_4$ $+ 6\,H_2O$	43,18 Kaliumsulfat 29,85 Magnesiumsulfat 26,95 Wasser	2,03		Pikromerit
Tachhydrit	$CaCl_2$ $+ 2\,MgCl_2$ $+ 12\,H_2O$	21,50 Chlorcalcium 36,98 Chlormagnesium 41,52 Wasser	1,671 1,66	160,3	
Bischofit . .	$MgCl_2$ $+ 6\,H_2O$	46,80 Chlormagnesium 53,20 Wasser	1,65	400	
Krugit . . .	K_2SO_4 $+ MgSO_4$ $+ 4\,CaSO_4$ $+ 2\,H_2O$	19,91 Kaliumsulfat 13,73 Magnesiumsulfat 62,24 Calciumsulfat 4,12 Wasser	2,801	durch H_2O zersetzt	

Name des Minerals	Formel	Zusammensetzung in reiner Form %	SG.	100 Thle. H_2O von 18,75° lösen Thle.	Synonyma
Reichardtit	$MgSO_4 + 7H_2O$	48,78 Magnesiumsulfat 51,22 Wasser	1,700	60,32	Bittersalz Epsomit Epsomsalz
Glauberit	$Na_2SO_4 + CaSO_4$	51,13 Natriumsulfat 48,87 Calciumsulfat	2,73	durch H_2O zersetzt	Brongniardit Brongniartin
Astrakanit	$Na_2SO_4 + MgSO_4 + 4H_2O$	42,51 Natriumsulfat 35,93 Magnesiumsulfat 21,56 Wasser	2,220	45,63	Blödit Simonyte Löweït
Pinnoit	$MgB_2O_4 + 3H_2O$	67,47 Magnesiumborat 32,53 Wasser	2,27	durch H_2O zersetzt	
Hydroboracit	$CaB_2O_4 + MgB_2O_4 + 6H_2O$	42,03 Calciumborat 35,37 Magnesiumborat 22,60 Wasser	2,17	fast unlösl.	

Der Gyps ($CaSO_4 + 2H_2O$), welcher sich ebenfalls in den oberen Schichten findet, kommt nicht in Betracht. Ausser den angeführten Mineralien werden auch noch einige seltenere in kleinen Mengen angetroffen. W. Feit fand 1889 in den oberen Kainitschichten von Schmidtmannshall Kaliborit in der Nähe von verwittertem Pinnoit. Lüdecke fand 1890 im Pinnoit von Leopoldshall glänzende Kryst., welche er Heintzit nannte:

	Kaliborit nach Feit	Heintzit nach Lüdecke
K_2O	6,48 %	7,39 %
MgO	12,06 „	12,23 „
B_2O_3	57,46 „ (durch Diff.)	60,53 „
H_2O	24,00 „	19,85 „ (durch Diff.)
	100,00	100,00
SG.	2,05	2,12

Beide Mineralien sind vielleicht identisch. Man vergl. Ch. Z. 1891. **15**. **115**.

Der Sylvinit besteht aus einem Gemenge von 25 bis 30 % Chlorkalium mit Steinsalz, Kieserit und schwefelsaurer Kalimagnesia; derselbe wird in Aschersleben und Leopoldshall gefunden.

Das Hartsalz von Leopoldshall enthält 18 bis 20 % Sylvin, 40 bis 50 % Kieserit, 30 bis 40 % Steinsalz und 3 bis 8 % H_2O.

Wegen des Syngenits ($K_2SO_4, CaSO_4 + 2H_2O$) und anderer Mineralien vergl. Pfeiffer (Kali-Industrie 1887), Precht 1891 und Naupert und Wense B. **26**, 873.

Alle diese Mineralien kommen selten ganz rein vor, sondern in wechselnden Gemengen, in denen das eine oder das andere vorherrscht. Da man diese Salze abzuräumen hatte, um an das begehrte Steinsalz zu gelangen, so nannte man sie „Abraumsalze“.

In den Abraumsalzen kommen noch viele andere Körper in kleinen Mengen vor, so namentlich Bromnatrium oder Brommagnesium im Carnallit, Tachhydrit, Stassfurtit und Kainit; Schwefel in 2 bis 3 cm dicken Schichten auf dem Anhydrit. Reichhardt fand im Polyhalit bis zu 2,5 % S, Spuren auch im Carnallit; daher ist auch das Vorkommen von Schwefelwasserstoff erklärlich (E. Pfeiffer, A. P. **27**. 1134; Z. angew. Ch. **1890**. 57); Schwefelkies und Magnetkies finden sich überall, besonders aber auf dem Anhydrit, Kieserit, Steinsalz und Polyhalit; Phosphate z. B. in den Rückständen des Stassfurtits; Bergkrystalle in den Rückständen des Carnallits; Thallium im Carnallit, Cäsium und Rubidium im Carnallit und Sylvin; Sand, Thon und Gyps finden sich überall, ebenso Spuren organischer Materie, Ueberreste der Flora und Fauna des Meerwassers (Karsten und Kind); Stolle (Z. ang. Ch. **1891**. 625) theilt mehrere Beobachtungen über das Vorkommen von Salmiak im Carnallit mit: W. Diehl (Ch. Z. **1889**. 64) fand in Rohcarnallit 0,01 %, im künstlichen

Carnallit 0,015 % NH_4Cl; Neimke (Ch. Z. **1891**. 915) fand in weissem Carnallit mit 22 % KCl 0,25 bis 0,27 % NH_4Cl, in buntem Carnallit mit 18 % KCl nur 0,09 % NH_4Cl, während künstlicher Carnallit bis zu 0,8 % NH_4Cl enthält.

Künstlicher Carnallit, in welchem sich NH_4Cl anreichert, enthielt:

	Analyse aus Stassfurt	Tröger	Stolle
H_2O . . .	41,14 % (Diff.)	— %	35,2 % (dir. bestimmt)
$MgCl_2$ . .	30,78 „	31,75 bis 32,10 „	34,6 „
KCl . . .	23,98 „	27,66 bis 27,74 „	23,9 „
NaCl . .	—	— „	2,0 „
NH_4Cl . .	4,10 „	4,69 bis 4,82 „	3.8 „
	100,00		99,5

Wenn man von dem Steinsalz nur die obere 330 m starke Schicht in Betracht zieht, so erhält man über die relativen Mengen der im Stassfurter Salzlager vorhandenen Salze folgende Uebersicht:

Region des	Steinsalz	Anhydrit	Polyhalit	Kieserit	Carnallit	Tachhydrit
Anhydrits (330 m) .	95,5	4,5	—	—	—	—
Polyhalits (62 m) . .	91,5	0,66	6,63	—	—	1,51
Kieserits (56 m) .	65.0	2,0	—	17,0	13,0	3,0
Carnallits (42 m) . .	25,0	—	—	16,0	55,0	4,0

Eine Beschreibung der einzelnen Salze ist in Frémy's Encycl. **5**. 421 von Sorel zusammengestellt; ausführlicher in E. Pfeiffer, Kali-Industrie 1887. Ueber Krugit siehe Precht, B. **14**. 2138.

Chlorkalium.

Die Stassfurter Abraumsalze blieben von 1852 bis 1860 nahezu unbenutzt. Erst 1861 errichtete A. Frank in Stassfurt die erste Chlorkaliumfabrik. Seitdem hat sich diese Industrie mächtig entwickelt und zählte nach Precht im Jahre 1889 schon 20 grosse und kleinere vereinigte Fabriken, welche den Bedarf des Weltmarktes an KCl deckten.

Die wichtigsten Mineralien für die Gewinnung des KCl sind der Carnallit und der Kainit. Sylvin kommt nur in zu kleinen Mengen vor.

Der Carnallit: $KCl, MgCl_2 + 6H_2O$ ist gewöhnlich durch eine kleine Menge Eisenoxyd röthlich gefärbt, wodurch er sich leicht von den übrigen Mineralien unterscheidet, doch kommen auch farblose Stücke vor. Die durchschnittliche Zusammensetzung des rohen Carnallits, wie er nach bergmännischer Scheidung zur Verarbeitung kommt, ist folgende:

	Nach Pfeiffer in Preussen: S. 89 und 131.	In Leopoldshall:
KCl	15,7 %	15 bis 18 %
NaCl	21,5 „	25 „
$MgCl_2$ und $MgBr_2$ . .	21,3 „ [1])	17 bis 26 „
$CaCl_2$	0,3 „	—
$MgSO_4$	13,0 „	16 „
Unlösl.	2,0 „	—
H_2O	26.2 „	24 „
	100,0 %	

[1]) Einschliesslich etwa 0,2 % $MgBr_2$.

Der Normalgehalt des Carnallits wird zu 16 % KCl (entsprechend 60 % reinem Carnallit) angenommen. 100 kg davon kosteten 1875 nach A. Frank 0,80 M. Jedes Prozent KCl mehr oder weniger als 16 wurde mit 0,12 M. in Rechnung gestellt, so dass z. B. 100 kg Rohcarnallit mit 17 % KCl 0,92 M. kosteten.

Carnallit scheidet sich aus chlorkaliumhaltiger Chlormagnesiumlsg. ab, wenn dieselbe mindestens 25 % $MgCl_2$ enthält. Gleichwohl beruht die Fabrikation des KCl darauf, dass dieses Salz aus einer heiss ges. Carnallitlsg., während des Erkaltens auskryst., während $MgCl_2$ in Lsg. bleibt.

Die Chlorkaliumfabrikation setzt sich aus folgenden Operationen zusammen:

1. Lösen des Rohcarnallits mit 16 % KCl;
2. Krystallisation und Waschen des niedriggrädigen Chlorkaliums, welches nach dem Trocknen 80 bis 85 % KCl enthält;
3. Eindampfung der Mutterlauge und Krystallisation des künstlichen Carnallits;
4. Lösen des künstlichen Carnallits;
5. Krystallisation, Waschen und Trocknen des hochgrädigen Chlorkaliums mit 90 bis 98 % KCl.

Der von den Schachten in Stücken verschiedener Grösse angelieferte Rohcarnallit wird in einem Blake'schen Steinbrecher und einer Mühle zerkleinert und durch Elevatoren in die hochstehenden Lösekessel von etwa 12 cbm Inhalt gehoben, in denen sich eine kochende Chlormagnesiumlsg. (Mutterlauge früherer Operationen) befindet. Sorel giebt in Frémy's Encycl. 5. 431; E. Pfeiffer in seiner Kaliindust. **1887**. 141 bis 147; H. Ost in seiner Techn. **1890**. 110, Abbildungen solcher Lösekessel. Diese Lösekessel sind aus Gusseisen oder Schmiedeisen, 3 bis 4 m hoch bei 1,5 bis 2 m Durchmesser. Sie werden durch direkten Dampf von 110 bis 120° geheizt, der entweder unter einen Siebboden oder durch ein perforirtes Schlangenrohr eintritt. Mitunter ist auch ein Rührwerk vorhanden. Dupré benutzt ein Lösegefäss mit kreuzweise gestellten Strahlapparaten. In 4000 l Chlormagnesiumlauge von 25 bis 30° Bé., die auf 110° erh. sind, behandelt man etwa 5000 kg Rohsalz, von welchem das KCl und $MgCl_2$ in Lsg. gehen, während Steinsalz und Kieserit ungelöst zurückbleiben.

Die resultirende heisse Lsg. von 1,32 SG. (35° Bé.) lässt man in besonderen Gefässen von den suspendirten Bestandtheilen (Kieserit und Thonschlamm) sich klären und sie alsdann in schmiedeiserne Krystallisirkasten fliessen, in denen während der 2 bis 3 Tage dauernden Abkühlung ein Gemenge von KCl und NaCl auskryst. In einigen Fabriken wird nach Precht die heisse Rohsalzlsg. mit etwas H_2O verd., wodurch die Ausscheidung des NaCl vermindert und eine Krystallisation von fast reinem KCl erzielt wird.

Die Krystallisirkästen sind 2 bis 3 m lang, 1 bis 1,5 m breit und 1,5 bis 2 m tief, um eine langsame Abkühlung zu erreichen.

Die ersten Salze haben folgende Zusammensetzung:

Chlorkalium	54,46 %	56,13 %	57,86 %	58,24 %
Chlornatrium	20,64 „	25,42 „	24,75 „	21,80 „
Chlormagnesium	6,70 „	6,34 „	5,44 „	4,75 „
Magnesiumsulfat	1,92 „	1,48 „	1,34 „	1,46 „
Wasser	16,28 „	10,63 „	10,61 „	13,75 „

Diese ersten Salze werden in Bottichen von 3 bis 8 cbm Inhalt 1 bis 2 Stunden lang mit so wenig kaltem H_2O behandelt, dass sie eben damit bedeckt sind. Dabei tritt durch theilweise Lsg. des KCl eine T.-Erniedrigung bis unter 0° ein, wobei die Löslichkeit des KCl sehr bedeutend abnimmt, während die Löslichkeit des NaCl nahezu dieselbe bleibt, wie bei gewöhnlicher Luft-T. Auf diese Weise geht hauptsächlich NaCl in Lsg. und das resultirende Salz enthält nach dem Calciniren 80 bis 85 % KCl. Wiederholt man die Waschung, so ergibt sich ein Produkt mit 85 bis 90 % KCl.

Durch die erste Waschung wird ein Achtel des KCl und die Hälfte des NaCl, durch die zweite Waschung ein Siebentel des KCl und zwei Drittel des NaCl entfernt.

Das auf diese Weise erhaltene niedriggrädige Chlorkalium hat nach dem Calciniren oder Trocknen folgende Zusammensetzung:

Chlorkalium . .	82,51 %	85,51 %	86,41 %	87,41 %
Chlornatrium . .	14,21 „	11,21 „	12,05 „	10,81 „
Chlormagnesium .	0,11 „	0,04 „	0,40 „	0,03 „
Magnesiumsulfat .	0,68 „	0,66 „	0,21 „	0,40 „
Wasser	2,49 „	2,62 „	0,93 „	1,35 „

E. Pfeiffer führt S. 219 noch drei andere Analysen an: I, III und V. Fünf weitere Analysen von 80 %igem Chlorkalium findet sich in Soc. Ch. Ind. **1888**. 97.

Der Rückstand vom Auflösen des Rohcarnallits enthält im lufttrockenen Zustande 5 bis 8 % KCl, 44 bis 50 NaCl, 2,5 bis 4,5 $MgCl_2$, 29 bis 31 $MgSO_4$, 4 bis 7 H_2O und 6 bis 8,5 Gyps und Unlösl. Der Schlamm aus den Klärgefässen besteht gewöhnlich aus 3,5 bis 4,5 % KCl, 37 bis 48 NaCl, 4,5 bis 5 $MgCl_2$, 4 bis 9 $MgSO_4$, 27 bis 31 H_2O und 13 Gyps und Thon. Beide Rückstände werden zur Fabrikation von Düngstoffen verwendet, besonders da der letztgenannte Schlamm mitunter bedeutend mehr KCl enthält (im calcinirten Zustande bis zu 24 %) (Pfeiffer S. 167; Precht S. 14).

Die Mutterlauge der ersten Salze, welche bei 16° ungefähr 32° Bé. zeigt, enthält 4 bis 6,5 % KCl, 2 bis 4 NaCl, 20 bis 22 $MgCl_2$, 2 bis 3 $MgSO_4$ und 67 bis 71 H_2O. Dieselbe wird auf 35 bis 37° Bé. eingedampft (1,32 bis 1,34 SG.), so dass sie 26 bis 30 % $MgCl_2$ enthält (Pfeiffer S. 200). Die Eindampfung geschah früher in Kofferpfannen, jetzt meistens in Flammrohrpfannen oder dem Wüstenhagen'schen Vakuumapparate, welche Pfeiffer ausführlich beschrieben hat. Man vergleiche auch Salzbergwerk Neustassfurt D.R.P. Nr. 37815 v. 11. Mai 1886. (Sehr zweckmässig dürfte hierzu auch der zum Tripeleffekt-Apparat ausgebildete Pick'sche Eindampfapparat sein, s. S. 231.)

Während des Eindampfens fallen Salze aus, welche man aus der Lauge entfernt und auf nahegelegenen Bühnen abtropfen lässt, und welche daher „Bühnensalze“ genannt werden. Diese Bühnensalze bestehen anfänglich hauptsächlich aus NaCl, aber während des weiteren Verlaufs der Eindampfung mischen sich demselben immer mehr Kalisalze bei (Chlorid und Sulfat). Hier mögen einige Analysen von Bühnensalzen folgen:

NaCl	67,80	66,0	56,1	52,89	49,05	49,05
KCl	—	6,8	12,3	3,92	—	—
$MgCl_2$	1,75	10,0	12,0	9,98	12,94	12,91
K_2SO_4	9,69	—	—	12,18	13,69	14,19
$MgSO_4$	8,90	7,2	9,2	—	9,08	9,58
Unlösliches	—	—	—	3,84	4,15	4,18
H_2O	11,86	10,0	10,4	17,19	11,09	10,09

Eine weitere Verarbeitung des Bühnensalzes macht sich nicht bezahlt (Pfeiffer, S. 198); man benutzt es daher als Zumischung zum Kalidünger.

Die eingedampfte und geklärte Garlauge mit etwa 80 kg KCl im Kubikmeter fliesst in Krystallisirkästen, in denen sich während des Abkühlens künstlicher Carnallit abscheidet. Man nennt denselben der Kürze halber „Doppelsalz". Dieses Doppelsalz hat folgende Zusammensetzung (verglichen mit reinem Carnallit):

Carnallit	KCl	20,15	19,13	19,00	15,78	26,88
	$MgCl_2$	25,97	24,46	24.19	20,29	34,20
	$6\,H_2O$	29,17	27,70	27,49	22.84	38.92
Chlornatrium		12,34	6,34	8,89	9.34	Null
Chlormagnesium		1,38	4.14	4,47	7,88	Null
Magnesiumsulfat		3,11	1,47	3.61	2,99	Null
Calciumsulfat		—	—	2,06	—	Null
Wasser		7.88	16,56	10,29	20,88	Null
Gehalt an Carnallit		75,29	71,49	70,68	58,91	100,00

Auf diese Weise wird das KCl nahezu vollständig aus der Lauge entfernt. Man nennt die hierbei sich ergebende zweite Mutterlauge zum Unterschiede von der ersten Mutterlauge „Endlauge". Die Endlauge von 35 bis 35,5° Bé. enthält nur noch 0,5 bis 1,3 % KCl, 0,9 bis 1,2 NaCl, 28 bis 30 $MgCl_2$, 0,3 $MgBr_2$, 2 bis 3 $MgSO_4$ und 66 bis 68 H_2O. Bei Verarbeitung von 10 t Rohcarnallit entfallen 5 bis 7 cbm solcher Endlauge, welche 15 bis 16 kg KCl im Kubikmeter enthält. Man verarbeitet dieselbe zum grössten Theil auf Br, oder lässt sie wegfliessen. Mitunter wird ein Theil dieser Endlauge auch zum Lösen des Rohcarnallits verwendet.

Der künstliche Carnallit wird in Lösekesseln durch kochendes H_2O zerlegt, indem man auf 1 cbm Löseraum 1100 kg davon anwendet, um eine Lsg. zu erhalten, welche bei 105° 31° Bé. (1,268 SG.) zeigt. 1 cbm der Lsg. enthält dann 140 bis 160 kg KCl. Man lässt dieselbe unter Zusatz von etwas Kalkmilch sich klären. Während des Abkühlens derselben in Krystallisirgefässen scheidet sich KCl (zweites Salz) aus und es verbleibt die sogen. „Raffinatmutterlauge", welche wieder in den Prozess zurückgeht. Sie enthält 40 bis 55 kg KCl im Kubikmeter.

Die auskryst. „zweiten Salze" haben folgende Zusammensetzung:

Chlorkalium	66,45 %	68,11 %	70,90 %	74,41 %
Chlornatrium	12,14 „	14,98 „	11,50 „	6,34 „
Chlormagnesium	6,19 „	5,93 „	4,92 „	4,72 „
Magnesiumsulfat	0,49 „	0,31 „	0,45 „	0,51 „
Unlösl.	—	—	0,08 „	—
Wasser	14,73 „	10,67 „	12,15 „	14,02 „

Diese zweiten Salze werden mit H_2O gedeckt, wie früher beschrieben. Durch einmaliges Decken erhält man ein Produkt, welches nach dem Trocknen 89 bis 92 % KCl, durch zweimaliges Decken ein solches, welches 92 bis 98 % KCl enthält. Das auf diese Weise fabrizirte hochgrädige Chlorkalium hat folgende Zusammensetzung:

Chlorkalium . .	89,78	91,25	92,43	93,54	96,5	97,60	98,41	98,58
Chlornatrium .	8,10	6,70	4.76	4,51	2,0	1,25	0,25	0,22
Chlormagnesium	0,10	0,20	0,18	—	0.2	0,12	0,05	0,07
Magnesiumsulfat	0,33	0,35	0.40	0,20	0,2	0,20	0,10	0.12
Calciumsulfat .	0,27	—	—	—	0,3	—	—	0,24
Unlösl.	0,32	0,15	—	—	0.2	0,15	—	0,31
Wasser . . .	1.10	1,35	2.23	1,75	0,6	0,68	1.19	0,46
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00

Zahlreiche andere und vollständigere Analysen hat Verf. in seinem Werke über Chlorsaures Kali (Berlin **1888**. 63) mitgetheilt; darunter auch zwei Analysen von aus Meerwasser gewonnenem KCl. Die Fabrikation des letzteren erfolgt genau in derselben Weise wie die Fabrikation des hochgrädigen Chlorkaliums aus künstlichem Carnallit in Stassfurt.

Alle Wasch- oder Decklaugen gehen wieder in den Prozess zurück.

Das Trocknen des auskryst. KCl, sowohl des ersten, wie des zweiten Salzes, geschieht entweder in einfachen Flammöfen, gewöhnlich mit drei Arbeitsöffnungen, die den Sodacalciniröfen sehr ähnlich sind, oder in mechanischen Darren, deren Boden durch heisse Luft oder Dampfschlangen erh. wird, während ein Rührwerk mit Quetschwalze die Beschickung bewegt; oder endlich in Thelen'schen Pfannen mit oscillirendem Rührwerk. Alle diese Apparate sind beschrieben und abgebildet in E. Pfeiffer, Kaliindust. **1887**. 212 ff., zum Theil auch in Frémy's Encycl. 5. 438.

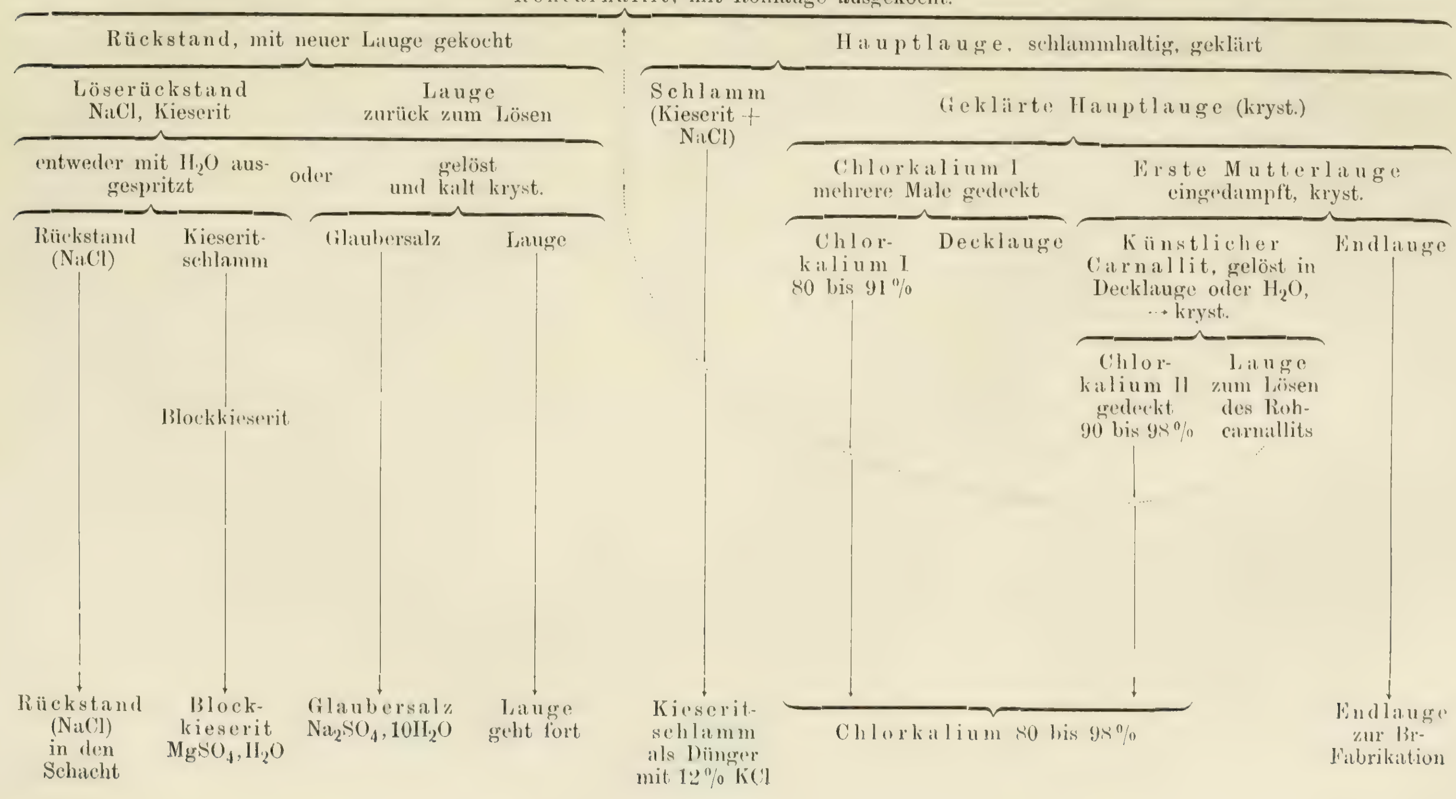
Die ganze Chlorkaliumfabrikation hat H. Ost in seiner Techn. Chem. **1890**. 111 durch folgendes Diagramm veranschaulicht:

(Siehe Seite 256.)

Von dem im Rohcarnallit vorhandenen KCl werden auf diese Weise nach Precht 75 bis 90 % gewonnen, während der Rest als Verlust im Löserückstande, in dem beim Klären der Rohsalzlsg. sich abscheidenden Schlamm und in der Endlauge verbleibt. Wenn der ganze Verlust in der Fabrikation 20 % beträgt, so sind zur Darstellung von 100 kg 80 %igem KCl 625 kg 16 %iger Rohcarnallit erforderlich. Zur täglichen Verarbeitung von 100 t Rohcarnallit rechnet man auf einen erforderlichen Krystallisirraum von 800 cbm. Der Inhalt der Krystallisirgefässe sämmtlicher Fabriken des Stassfurter Beckens betrug 1889 nach Precht 50000 cbm. Wegen ausführlicherer Angaben muss auf E. Pfeiffer, Kaliindust. **1887**. 240 bis 243 und auf S. 237 verwiesen werden, wo auch der Situationsplan einer Chlorkaliumfabrik angegeben ist.

Das fertige KCl wird in Säcken aus Jute zu etwa 100 kg Inhalt verpackt.

Die Fabrikationskosten von 100 kg 80 %igem Chlorkalium berechnet Pfeiffer, S. 246 wie folgt:


Verarbeitung des Carnallits.
Rohcarnallit, mit Rohlauge ausgekocht.
Rückstand, mit neuer Lauge gekocht
Hauptlauge, schlammhaltig, geklärt
Löserückstand NaCl, Kieserit
Lauge zurück zum Lösen
Schlamm (Kieserit + NaCl)
Geklärte Hauptlauge (kryst.)
entweder mit H_2O ausgespritzt
oder
gelöst und kalt kryst.
Chlorkalium I mehrere Male gedeckt
Erste Mutterlauge eingedampft, kryst.
Rückstand (NaCl)
Kieserit-schlamm
Glaubersalz
Lauge
Chlor-kalium I 80 bis 91 %
Decklauge
Künstlicher Carnallit, gelöst in Decklauge oder H_2O, → kryst.
Endlauge
Chlor-kalium II gedeckt 90 bis 98 %
Lauge zum Lösen des Roh-carnallits
Blockkieserit
Rückstand (NaCl) in den Schacht
Block-kieserit $MgSO_4, H_2O$
Glaubersalz $Na_2SO_4, 10H_2O$
Lauge geht fort
Kieserit-schlamm als Dünger mit 12 % KCl
Chlorkalium 80 bis 98 %
Endlauge zur Br-Fabrikation

625 bis 675 kg Rohcarnallit zu 1,12 M.	
für 100 kg	7,00 bis 8,10 M.
2,3 bis 4 hl Braunkohlen zu 0,32 M.	
für 1 hl	0,74 „ 1,28 M.
Arbeitslohn und Gehälter der Aufseher	0,70 „ 1,00 „
Sonstige Unkosten	0,66 „ 1,00 „
Im Ganzen	9,10 bis 11,38 M.

Die Fabrikationskosten aus Rohsylvin in Kalusz waren nach S. 263 im Jahre 1870 mehr als doppelt so hoch.

Eigenschaften. Das reine KCl, MG. 74,60 besteht aus 52,47 % K und 47,53 % Cl. Es kryst. in den Formen des regulären Systems, meistens in farblosen, durchsichtigen Würfeln oder Octaëdern vom SG. 1,945 (als Sylvin 1,98 bis 2,025) (Kopp).

KCl schmilzt nach Carnelly bei 738°, nach V. Meyer und Riddle (B. 1893. 26. 2443) bei 766° und beginnt sogleich zu verdampfen. Es ist also leichter schmelzbar und flüchtig, als NaCl. An der Luft ist das reine KCl unveränderlich, nur wenn es $MgCl_2$ enthält, zieht es Feuchtigkeit an.

KCl löst sich in H_2O leicht auf unter bedeutender T.-Erniedrigung. Die letztere hat Gay-Lussac sogar zu quantitativer Bestimmung des KCl benutzt (vergl. E. Pfeiffer 227, 122). Der Gefrierpunkt einer ges. KCl-Lsg. liegt bei — 10,85°, ihr Sied. bei 110°, bei welcher sie 37,22 % KCl enthält.

Folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit des KCl in H_2O nach Mulder und Gay-Lussac:

T. Grad	100 Gew.-Thle. H_2O nehmen KCl auf nach Mulder Gew.-Thle	nach Gay-Lussac Gew.-Thle.	KCl in der Lsg. nach Gay-Lussac %	T. Grad	100 Gew.-Thle. H_2O nehmen KCl auf nach Mulder Gew.-Thle.	nach Gay-Lussac Gew.-Thle.	KCl in der Lsg. nach Gay-Lussac %
0	28,5	29,20	22.60	60	45,5	45,62	31,33
10	32.0	31,94	24,21	70	48,3	48,35	32,59
20	34,7	34,67	25,74	80	51,0	51,09	33,81
30	37,4	37,41	27,22	90	53,8	53,82	34,99
40	40,1	40,14	28,64	100	56,6	56,56	36,13
50	42,8	42,88	30,01	110	—	59,30	37,22

Nach Etard (C. r. 98. 1432) lösen von — 9° beginnend bis 110° 100 Gew.-Thle. H_2O 20,5 + 0,1495 t Gew.-Thle. KCl, wobei für t die Zahl der von — 9° an gezählten T.-Grade der Celsius'schen Skala zu setzen ist.

Ein Gew.-Thl. KCl verlangt nach Mulder zur Lsg.

bei 10° . . .	3,13	Gew.-Thle. H_2O
„ 20° . . .	2,88	„ „
„ 40° . . .	2,50	„ „
„ 60° . . .	2,20	„ „
„ 80° . . .	1,96	„ „
„ 100° . . .	1,77	„ „

Die ges. KCl-Lsg. siedet nach Gay-Lussac bei 109,6°.

Die SG. verd. KCl-Lsgn. bei 15°, bezogen auf H_2O von 15°, sind nach Gerlach:

KCl in der Lsg. %	SG. bei 15°	KCl in der Lsg. %	SG. bei 15°	KCl in der Lsg. %	SG. bei 15°
1	1,00650	10	1,06580	18	1,12170
2	1,01300	11	1,07271	19	1,12894
3	1,01950	12	1,07963	20	1,13609
4	1,02600	13	1,08654	21	1,14348
5	1,03250	14	1,09345	22	1,15088
6	1,03916	15	1,10036	23	1,15828
7	1,04582	16	1,10750	24	1,16568
8	1,05248	17	1,11465	24,9	1,17234
9	1,05914				

Der Einfluss der T. auf die Dichte einer KCl-Lsg. macht sich nach Gerlach in folgender Weise geltend: Nimmt man das Vol. einer KCl-Lsg. bei 0° als Einheit an, so ist bei 100° das Vol. einer 10%igen Lsg. gleich 1,0448, einer 20%igen Lsg. gleich 1,047 Vol. Ausführlicheres in Pfeiffer S. 121.

Bei 15° löst nach H. Schiff Spiritus verschiedenen Gehalts folgende Mengen KCl auf:

bei % Alk. im Weingeist	% KCl in der ges. Lsg.	bei % Alk. im Weingeist	% KCl in der ges. Lsg.
0	25,02	40	7,7
10	19,80	50	5,0
20	14,7	60	2,8
30	10,7	80	0,45

Die Löslichkeit des KCl wird durch die Gegenwart anderer Salze in verschiedener Weise beeinflusst.

Ueber das Verhalten eines Gemisches aus KCl mit NaCl haben Schönach, Precht und A. Etard gearbeitet (Pfeiffer, Kali-Industrie **1887**. 125, C. r. 1889. **109**. 740). Precht stellte folgende Tabelle auf:

Temperatur	100 Gew.-Thle. H_2O lösen		Die Lsg. enthält	
Grad	Gew.-Thle. KCl	Gew.-Thle. NaCl	KCl %	NaCl %
10	12,5	29,7	8,8	20,9
20	14,7	29,2	10,2	20,3
30	17,1	28,7	11,7	19,7
40	19,5	28,2	13,2	19,1
50	22,0	27,7	14,7	18,5
60	24,6	27,2	16,2	17,9
70	27,3	26,8	17,7	17,4
80	30,0	26,4	19,2	16,9
90	32,9	26,1	20,7	16,4
100	35,9	25,7	22,2	15,9

Im Vergleich mit der Einzellsg. hat bei 10° das NaCl nur ein Sechstel, das KCl dagegen fast zwei Drittel seiner Löslichkeit eingebüsst, während dieselbe bei 100° für beide um etwa ein Drittel verringert ist. Die Gegenwart von HCl vermindert diese Löslichkeit noch mehr.

Nach Etard bildet die Summe der Salze, die Summe des gelösten Cl und die Summe der gelösten Metalle in Prozenten der Lsg. je eine gerade Linie, welche mit der T. ansteigt.

Die Prozentzahlen der einzelnen Salze dagegen bilden Kurven, welche sich bei 70° schneiden.

Durch die Gegenwart von $MgCl_2$ wird die Löslichkeit beider Salze herabgedrückt, und zwar diejenige des NaCl stärker, als die des KCl, namentlich beim Kochen. Vergl. Pfeiffer S. 125 f., auch H. Fischer (J. pr. 1888. **36**. 222).

Untersuchung. Die Methoden, welche zur Untersuchung des KCl vorgeschlagen worden sind, hat E. Pfeiffer S. 222 f. ausführlich abgehandelt. Von allen Bestimmungsarten des K ist nur diejenige als Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6, beibehalten worden.

Enthält Chlorkalium nur wenig K_2SO_4, so kann man das letztere durch einen Ueberschuss von Platinchlorid ebenfalls in Kaliumplatinchlorid überführen. Es genügt in diesem Falle, auf 1 Gew.-Thl. des Salzes 2 Gew.-Thle. Pt anzuwenden. Ist aber die Beimischung von Sulfat bedeutend, so muss man dasselbe erst durch $BaCl_2$ ausfällen. Da der Niederschlag von $BaSO_4$ aber stets eine kleine Menge K_2SO_4 mit niederreisst, so thut man gut, denselben abzufiltr. und auszuwaschen. Das Filtr. wird dann mit Platinchlorid zur Trockniss gebracht. Der Rückstand wird mit Alk. aufgenommen und filtr. 1 g des bei 100 bis 130° getrockneten Kaliumplatinchlorids zeigt nach Fresenius 0,3056 g KCl, oder 0,357 g K_2SO_4 an. Ueber Löslichkeit von K_2PtCl_6 und Na_2PtCl_6 in Alk. vergl. Péligot, Mon. scient. **1892**. 872.

Wegen ausführlicherer Angaben sei auf E. Pfeiffer und die Handbücher der quantitativen chemischen Analyse verwiesen. Specielle Methoden finden sich in H. Precht (Z. analyt. Chem. 1879. **18**. 509, Ch. Ind. **1880**. 26), West (Z. analyt. Chem. **1881**. 357), G. Lunge (Taschenbuch **1892**. 211). Ueber K-Bestimmung mittels Ueberchlorsäure vergl. Ch. Ind. **1894**. 203. 251. Wegen Bestimmung kleiner Mengen NaCl im Chlorkalium vergl. H. Precht (B. **18**. 2076; Ch. Ind. **1885**. 401), G. Laube (Rep. analyt. Chem. 1886. **6**. 129; Ch. Ind. **1886**. 128).

Anwendungen. KCl wird hauptsächlich zu folgenden Zwecken benutzt:

1. Zur Darstellung des Kalisalpeters aus Natronsalpeter, und zwar benutzt man hierzu das niedriggrädige Chlorkalium mit 80 bis 85 % KCl.
2. Zur Fabrikation von Pottasche, wozu man nur hochgrädiges Chlorkalium mit 92 bis 98 % KCl anwendet.
3. Zur Fabrikation des Kaliumchromats, des Alauns, des Kaliumchlorats etc.
4. Zu Düngzwecken in der Landwirthschaft.

Wirthschaftliches und Statistik. Vor Erschliessung der Stassfurter Salzlager betrug nach L. Joulin (Bl. **1866**. 100, 359, Pfeiffer S. 99) die jährliche Chlorkaliumgewinnung in Tonnen zu 1000 kg:

aus Schlempekohle (Frankreich)	1200 t
„ Meerwasser (Frankreich)	400 „
von der J-Gewinnung (Frankreich) . . .	1500 „
„ „ „ (Grossbritannien) . .	1200 „
Im Ganzen	4300 t

Ausserdem gewann man in England beträchtliche Mengen KCl aus den Mutterlaugen der Salinen.

In Folge des Krimkrieges 1854 bis 1855 entstand eine lebhafte Nachfrage nach Kalisalpeter zur Bereitung von Schiesspulver, die dadurch verschärft wurde, dass die englische Regierung den ostindischen Salpeter 1856 mit einem Ausfuhrzoll von 12 Mark für 100 kg belegte. Trotzdem stieg der Export des indischen Salpeters aus Bombay, Madras und Pegu von 16460 t im Jahre 1860 auf 27244 t im Jahre 1865. Derselbe kostete damals 90 bis 96 Mark für 100 kg. Unter solchen Umständen erhielt die Fabrikation von Kalisalpeter aus Natronsalpeter (Conversionssalpeter) einen mächtigen Antrieb, und damit auch die Fabrikation von KCl. Dieses wurde bis 1861 ausschliesslich aus Schlempekohle, Seetangasche und den Mutterlaugen der Salinen und Meersalinen gewonnen. Von 1861 bis 1864 begann das KCl von Stassfurt auf dem Weltmarkt zu erscheinen, und seitdem in so grossen Mengen, dass es den Marktpreis des Chlorkaliums bestimmte.

100 kg	Preise vor dem Erscheinen des Stassfurter Chlorkaliums	Preise nach dem Erscheinen des Stassfurter Chlorkaliums
KCl aus Seetangasche (Varec) 1860 1862	40 bis 44 Mk.	1865/66 16,80 Mk.
KCl aus Schlempekohle 1864 .	36 bis 40 Mk.	1866 13,60 bis 14,40 Mk.
KCl 80 % KCl aus Stassfurt 1862	30 Mk.	1864/65 11,50 Mk.
Ceylonsalpeter 1862	90 bis 96 Mk.	1864/65 50 Mk.
Konversionssalpeter 1862 . .	72 Mk.	1866 48 Mk.

E. Pfeiffer hat S. 106 f. die Entwickelung der Stassfurter Fabriken eingehend geschildert. Durch die rasch sich einstellende Ueberproduktion von KCl entstand die Gefahr einer Verschleuderung der mineralischen Schätze Stassfurts. Daher kam nach langjährigen Verhandlungen im Jahre 1884 eine Convention auf 5 Jahre zu stande, nach welcher die Tagesförderung sämmtlicher Schächte nur 3000 t Kalisalze betragen sollte (man rechnet das Jahr zu 306 bis 308 Arbeitstagen). Davon sollten entfallen:

auf das Königlich Preussische Salzwerk	20 %	=	600 t
„ das Herzoglich Anhaltische Salzwerk	24 „	=	720 „
„ die Consolidirten Alkaliwerke zu Westeregeln	16 „	=	480 „
„ das Salzwerk Neustassfurt	16 „	=	480 „
„ die Kaliwerke Aschersleben	16 „	=	480 „
„ den Schacht Ludwig II.	8 „	=	240 „

An dieser Rohsalzförderung sollten die einzelnen Fabriken bestimmte Antheile zur Verarbeitung auf Chlorkalium erhalten (G. Borsche, Ch. Ind. **1888**. 297; **1890**. 5, 17).

Die Gesammtverarbeitung von Carnallit auf KCl seit Erschliessung der Stassfurter Kalisalze ist aus einer Tabelle in Pfeiffer, S. 113, ersichtlich. Wir nehmen dieselbe seit 1880 auf:

Jahr	Carnallit auf Chlorkalium verarbeitet t zu 1000 kg	Zahl der Fabriken Fa und Firmen Fi	Preis für 100 kg Rohcarnallit Mark	Preis für 100 kg Chlorkalium 80 % Mark	Jahr	Carnallit auf Chlorkalium verarbeitet t zu 1000 kg	Zahl der Fabriken Fa und Firmen Fi	Preis für 100 kg Rohcarnallit Mark	Preis für 100 kg Chlorkalium 80 % Mark
1880	528 053	33 Fa	1	11,50	1887	840 691	27	1,12	13,40
1881	744 699	33 Fa in 24 Fi	1	12,70 b. 16	1888	828 580	26		13,40
1882	1 059 305	33 Fa in 23 Fi	1	14,50	1889	769 947	25		12,53
1883	950 203	35 Fa in 25 Fi	1	13,30	1890	810 530	25	1,24	12,94
1884	755 118	35 Fa in 25 Fi	1 b. 1,12	13,40	1891	732 922	25	1,23	13,23
1885	678 662	27 Fi	1,09	13,60	1892	683 703	25	1,26	13,25
1886	704 849	27	1,09	13,40	1893			1,28	12,61

Die erzeugten Mengen Chlorkalium (auf solches mit 80 % KCl berechnet) hat Verfasser aus der Statistik des Deutschen Reiches entnommen:

Jahr	Chlorkalium t	Jahr	Chlorkalium t	Jahr	Chlorkalium t	Jahr	Chlorkalium t	Jahr	Chlorkalium t
1861	358	1868	25 700	1875	78 920	1882	148 403	1889	133 957
1862	3 000	1869	32 450	1876	88 140	1883	147 496	1890	137 005
1863	8 850	1870	41 780	1877	122 510	1884	116 371	1891	129 512
1864	17 510	1871	52 070	1878	110 761	1885	107 253	1892	123 962
1865	13 900	1872	72 530	1879	92 402	1886	114 136	1893	137 216
1866	21 010	1873	68 280	1880	96 832	1887	128 230		
1867	21 720	1874	65 640	1881	115 266	1888	142 765		

Ausser den hier angeführten Carnallitmengen wurden noch beträchtliche Mengen Carnallit gefördert, welche direkt in der Landwirthschaft Verwendung fanden. Von den aufgezählten Fabriken sind viele zu Aktiengesellschaften zusammengezogen worden, so dass die Zahl der Firmen kleiner geworden ist.

Oesterreich erzeugte aus den Kaluszer Werken 1880 2000 t Chlorkalium.

E. Pfeiffer schätzt die Mengen Chlorkalium, welche ausserdem noch fabrizirt werden, wie folgt:

Aus der deutschen Zuckerproduktion des Jahres 1883/84 ergaben sich 4350 bis 5350 t Chlorkalium 80 %.

Aus französischer Schlempekohle wurden 1883/84 etwa 13 500 bis 15 000 t Chlorkalium gewonnen (S. 112).

Aus Meerwasser hergestelltes Chlorkalium kommt jetzt in Frankreich und England nur noch in beschränkten Mengen in den Handel. Im Rhonedelta werden zwar beträchtliche Mengen gewonnen, aber wohl grösstentheils in Salindres auf Kaliumchlorat verarbeitet.

Die Statistik des Deutschen Reiches führt die Stassfurter Salze erst seit 1877 gesondert auf. Das Jahr beginnt und endigt mit dem 1. April. Folgende Tabelle zeigt die Förderung von rohem Chlorkalium (also hauptsächlich Carnallit) und die fabrizirte Menge Chlorkalium im Deutschen Reiche:

Rechnungsjahr	Bergwerksbetrieb				Fabriksbetrieb			
	Zahl der Betriebsstellen	Arbeiterzahl	Carnallit gefördert t	Werth in 1000 Mk.	Zahl der Firmen	Arbeiterzahl	Chlorkalium erzeugt t	Werth in 1000 Mk.
1877			778 394	6 227			93 400	10 834
1880			528 424	5 018			83 628	9 486
1885	11	4 133	678 662	7 411	27	2 081	107 253	14 676
1890	16	5 556	913 030	11 305	25	2 652	137 005	17 735
1891	10	5 955	898 993	11 086	25	2 470	129 512	17 129
1892	8	5 262	802 630	10 129	25	2 384	123 962	16 426
1893			861 162	11 048			137 216	17 305

Die Ein- und Ausfuhr von Chlorkalium wird erst seit dem Jahre 1885 gesondert geführt:

Fiskaljahr	Einfuhr		Ausfuhr		Von der Ausfuhr gingen Tonnen nach					
	Menge in t	Werth in 1000 Mk.	Menge in t	Werth in 1000 Mk.	Deutschen Zollausschlüssen	Vereinigten Staaten Amerikas	Grossbritannien	Frankreich	Belgien	Italien
1885	738	103	68 982	9 699	53 623	1 852	516	3 806	4 656	889
					Norwegen und Schweden					
1890	294	41	67 658	9 472	4 072	23 284	12 855	11 839	7 903	2 645
1891	528	74	76 996	10 778	1 720	32 554	13 142	12 340	7 776	4 407
1892	662	94	63 242	9 012	3 816	25 971	8 532	8 749	7 131	3 959
1893	828	118	85 858	12 235	5 813	38 107	13 720	9 986	7 779	4 433

Die Ausfuhr nach Schweden im Jahre 1890 betrug 4037 t im Werthe von 565 000 Mark.

Nach den Angaben des Verkaufssyndikats der Stassfurter Kaliwerke, dem Verfasser gütigst mitgetheilt, erfuhr das Stassfurter Chlorkalium folgende Vertheilung:

Tonnen zu 1000 kg Chlorkalium als 80proz. berechnet	1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893
blieben in Deutschland (Syndikat) .	41 524	44 048	41 044	42 549	44 688	40 613	43 799	39 172	39 874
ausserhalb d. Syndikats verbraucht	10 258	19 933	16 086	23 759	7 845	8 207	9 324	6 716	8 568
Absatz in Deutschland	51 782	63 981	57 130	66 308	52 533	48 820	53 123	45 888	48 442
gingen nach									
England	8 500	8 075	9 050	10 988	11 000	13 800	12 310	8 231	10 676
Schottland . . .	6 500	3 660	8 750	4 864	4 800	9 100	8 150	3 559	1 538
Frankreich . . .	6 250	6 835	13 100	12 722	10 700	15 200	15 110	12 879	14 757
Belgien u. Holland	4 750	6 895	8 500	9 760	8 600	9 200	8 500	8 345	8 144
Italien	2 750	3 850	5 800	4 190	4 600	4 400	4 640	4 905	5 135
den Vereinigten Staaten	22 750	16 875	18 400	27 488	31 900	29 600	35 670	31 610	38 132
Skandinavien und Dänemark . . .			—	—	460	500	550	579	523
Oesterreich und Schweiz . . .	3 972	3 965	3 500	3 170	3 200	2 540	2 550	2 601	2 476
Russland . . .			3 600	2 525	3 100	780	1 795	1 987	1 811
Spanien, Portugal u. anderen Ländern			400	750	700	820	1 090	443	894
Absatz i. Auslande	55 472	50 155	71 100	76 457	79 060	85 940	90 365	75 139	84 087
Absatz überhaupt	107254	114136	128230	142765	131593	134760	143488	121028	132529

Ueber die Verwendung des Chlorkaliums hat E. Pfeiffer S. 103 für die Jahre 1878 bis 1882 eine ausführliche Tabelle mitgetheilt. Während dieser fünf Jahre fand folgende Vertheilung statt:

Chlorkalium verbraucht zu	Menge während der fünf Jahre 1878 bis 1882 t	Prozent der Gesammtproduktion	Davon Prozent im	
			Inlande	Auslande
Pottasche	86 049	15,17	60,0	40,0
Salpeter	179 786	31,84	52,6	47,4
Sonstigen Fabrikationen . . .	209 156	36,57	41,2	58,8
Landwirthschaft { hochgrädiges .	39 665	6,93	17,5	82,5
Landwirthschaft { niedergrädiges	53 961	9,49	24,3	75.7
Im Ganzen 1878 bis 1882 . . .	568 617	100,01	44,4	55,6

Der durchschnittliche jährliche Verbrauch lässt sich hieraus leicht berechnen.

Nach den Ausweisen des Verkaufssyndikats der Stassfurter Kaliwerke wurde das abgesetzte Chlorkalium (als 80 %iges berechnet) zu folgenden Zwecken verwendet (ausgedrückt in Tonnen zu 1000 kg):

	1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893
A. In Deutschland:									
Ausserhalb d. Syndikats zu Salpeter u. Pottasche . .	10258	19933	16086	23759	7844	8207	9324	6716	8568
ferner zu Pottasche . .	20100	22750	24900	21000	19000	16550	19950	16850	18463
ferner zu Salpeter . . .	18180	18850	13850	18400	22600	20350	19300	17012	14866
ferner zu Kaliumchromat }	2231	1623	1650	2150	400	300	550	539	611
ferner zu Alaun . . . }					—	—	—	—	—
ferner zu Kaliumchlorat .	—	—	—	—	700	800	1400	1665	1271
ferner zu Verschiedenem	—	—	—	—	800	1200	1299	2021	2684
ferner zu Landwirthschaft . . .	1013	825	644	999	1188	1413	1300	1085	1930
Im Ganzen in Deutschland . .	51782	63981	57130	66308	52532	48820	53123	45888	48442
B. Im Auslande:									
Zu Pottasche . .	—	—	1000	2480	1000	1265	1530	1104	978
Salpeter . . .	21580	19890	23900	24745	25900	22720	20260	17485	13631
Kaliumchromat .	7510	5625	9450	5973	5800	9520	8330	5032	3009
Alaun . . . . }					3500	3700	2820	1468	1843
Kaliumchlorat . }	4941	6405	8400	9881	7100	7200	7220	5320	8445
Verschiedenem . }					430	585	775	1192	904
Landwirthschaft .	21441	18235	28350	33378	35330	40950	49430	43539	55276
Im Ganzen im Ausl.	55472	50155	71100	76457	79060	85940	90365	75140	84086
Verwendung überh.	107254	114136	128230	142765	131592	134760	143488	121028	132529

Die Quantitäten, welche ausserhalb des Syndikats zu Salpeter und Pottasche verarbeitet worden sind, wurden von den Fabriken in Hamburg, Harburg, Delbrück, Kalk und bei Stettin verbraucht. (Die Zahl der Fabriken, welche nicht dem Syndikat angehören, hat sich seit 1888 verringert.) Indem wir annehmen, dass die Hälfte dieser Quantitäten zu Pottasche, die andere Hälfte zu Salpeter verbraucht wurde, ergibt sich folgende Uebersicht der Verwendung des Stassfurter Chlorkaliums (80 %):

(Tabelle siehe Seite 264.)

Bei dem Verbrauch zu Düngzwecken ist zu bemerken, dass unter dem im Inlande verwendeten Chlorkalium niedriggrädiges, unter dem im Auslande verwendeten aber des günstigeren Transports wegen hochgrädiges Chlorkalium zu verstehen ist.

Seit 1888 hat die Verwendung des Chlorkaliums zur Darstellung von Kalisalpeter in Folge der Einführung des rauchschwachen Schiesspulvers, und zur Fabrikation von Kaliumchromat wegen ausgedehnterer Anwendung des entsprechenden Natriumsalzes, erheblich abgenommen. Man vergl. Ch. Ind. **1892**. 423; **1894**. 219.

Der gesammte Chlorkaliumverbrauch um das Jahr 1890 kann etwa wie folgt angenommen werden:

Stassfurter Chlorkalium	134760 t
Deutsches Chlorkalium aus Schlempekohle .	6000 „
Französisches „	15000 „
Französisches Chlorkalium aus Meerwasser	600 „ [1])
Oesterreichisches Chlorkalium aus Kalusz .	2000 „
Aus sonstigen Quellen, geschätzt	2240 „
Im Ganzen	160600 t

[1]) Nach anderen Schätzungen müsste diese Zahl bedeutend grösser sein.

Verbrauch des Chlorkaliums zu den verschiedenen Zwecken.

Jahr	Zu Pottasche				Zu Salpeter				Zu sonstigen Produkten				Zur Landwirthschaft				Prozent des ganzen Absatzes		Carnallit verbraucht zu 1 Theil Chlorkalium.
	Menge in t	% der G.	Prozent im I.	Prozent im A.	Menge in t	% der G.	Prozent im I.	Prozent im A.	Menge in t	% der G.	Prozent im I.	Prozent im A.	Menge in t	% der G.	Prozent im I.	Prozent im A.	im I.	im A.	Theile
1885	25 229	23,52	100	0	44 889	41,85	51,9	48,1	14 682	13,72	15,2	84,8	22 454	20,94	4,5	95,5	48,28	51,72	6,33
1886	32 716	28,66	100	0	48 707	42,68	59,2	40,8	13 653	11,96	11,9	88,1	19 060	16,70	4,3	95,7	56,06	43,94	6,18
1887	33 943	26,47	97,1	2,9	45 793	35,71	47,8	52,2	19 500	15,21	8,5	91,5	28 994	22,61	2,2	97,8	44,55	55,45	6,56
1888	35 359	24,77	93,0	7,0	55 025	38,54	55,0	45,0	18 004	12,61	11,9	88,1	34 377	24,08	2,9	97,1	46,45	53,55	6,42
1889	23 922	18,18	95,8	4,2	52 422	39,84	50,6	49,4	18 730	14,01	10,1	89,9	36 518	27,75	3,2	96,8	39,92	60,08	6,43
1890	21 919	16,27	94,2	5,8	47 174	35,00	51,8	48,2	23 305	17,29	9,9	90,1	42 363	31,44	3,3	96,7	36,23	63,77	6,66
1891	26 142	18,22	94,1	5,9	44 222	30,82	54,2	45,8	22 394	15,61	14,5	85,5	50 730	35,36	2,6	97,4	37,02	62,98	5,66
1892	21 312	17,61	94,8	5,2	37 855	31,28	53,8	46,2	17 237	14,24	24,5	75,5	44 624	36,87	2,5	97,5	37,91	62,09	5,51
1893	23 725	17,90	95,9	4,1	32 781	24,74	58,4	41,6	18 817	14,20	24,5	75,5	57 206	43,16	3,4	96,6	36,55	63,45	
1894																			

G. = Gesammtmenge; I. = Inland; A. = Ausland.

Ausführlicher hat Verfasser diese Tabelle in Chem. Ind. **1894**. 221 mitgetheilt.

Die Stassfurter Salze haben ausser der Gewinnung des Chlorkaliums noch eine Reihe anderer Industriezweige ins Leben gerufen, zu deren Schilderung wir nunmehr übergehen.

Die Verarbeitung des Kainits (und Schönits).

Das nächst dem Carnallit wichtigste Kalisalz ist der Kainit (und der Schönit).

Der Kainit, $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$, wird in Leopoldshall, im preussischen Schacht in Stassfurt, in Neustassfurt, Aschersleben, Vienenburg, Westeregeln und Wilhelmshall gefunden und enthält gewöhnlich andere Mineralien beigemischt (G. Krause, Die Industrie von Stassfurt, Cöthen 1877; E. Pfeiffer, Kali-Industrie **1887**. 43, 91). Durchschnittsmuster von rohem Kainit gaben folgende Analysen:

	Leopoldshall		Neustassfurt durchschnittlich nach H. Precht	Kalusz (Pfeiffer S. 76)
Kaliumsulfat . . .	23,36 %	25,72 %	24,0 %	20,23 %
Magnesiumsulfat . .	13,47	12,97	16,5	14,45
Chlormagnesium . .	13,40	14,76	13,0	11,03
Wasser	13,40	12,40	14,0	15,02
Chlornatrium . . .	34,70	29,10	31,0	27,24
Calciumsulfat . . .	1,48	4,10	1,5	2,85
Thon und Unlösliches	1,08	1,02		9,18
	100,89 %	100,07 %	100,0 %	100,00 %

Andere Kainitanalysen finden sich in Soc. Ch. Ind. **1888**. 97 (Macadam).

Schulten (C. r. **111**. 928) erhielt künstlichen Kainit durch Konzentration einer Lsg., welche 500 g $MgCl_2 + 6H_2O$, 40 g K_2SO_4 und 56 g $MgSO_4 + 10H_2O$ enthielt.

Der Schönit, $K_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$, kommt in Kainit in Kryst. eingelagert vor.

Da es schwierig ist, das Kaliumsulfat aus dem Kainit zu isoliren, so wird derselbe grösstentheils als Dünger verkauft. Die eben erwähnten Analysen von Macadam sind solche von im Handel als Düngesalz vorkommendem Kainit. Da jedoch der hohe Gehalt von Chlornatrium und Chlormagnesium in manchen Fällen schädlich wirkt (die Pflanzen nehmen auf dem damit gedüngten Boden die Härte der Dünenpflanzen an), so stellt man aus dem Kainit Kaliummagnesiumsulfat und auch Kaliumsulfat her.

Kaliummagnesiumsulfat.

Der Kainit zersetzt sich beim Liegen an der Luft in Kaliummagnesiumsulfalt und Chlormagnesiumlauge. Dies Verhalten ist aber im Grossen nicht zu benutzen, weil der Kainit immer viel Carnallit und Kochsalz enthält. E. Pfeiffer hat S. 351 bis 376 die Verfahrungsweisen beschrieben, welche für die Verarbeitung des Kainits vorgeschlagen worden sind. Wir beschränken uns darauf, nur dasjenige von H. Precht anzuführen (D.R.P. Nr. 10637 v. 5. Aug. 1879; Chem. Ind. **1880**. 329, 418; D.R.P. Nr. 13421 v. 25. Mai 1880; Chem. Ind. **1880**. 352; D.R.P. Nr. 15747 v. 8. März 1881; Chem. Ind. **1881**. 378; D. **243**. 48).

Der Rohkainit wird mit einer für Kaliummagnesiumsulfat und Chlornatrium ges. Lauge erh., und zwar unter einem Druck von 2 bis 4 Atm. Dabei findet folgende Umsetzung statt:

$$3(\underbrace{K_2SO_4 \,.\, MgSO_4 \,.\, MgCl_2 \,.\, 6H_2O}_{\text{Kainit}}) =$$

$$2(\underbrace{K_2SO_4 \,.\, 2MgSO_4 \,.\, H_2O}_{\text{Precht's Doppelsalz}}) + 2KCl + 2MgCl_2 + 16H_2O$$

Die Erhitzung geschieht in einem Kessel von 2,55 m Länge und 1,4 m Durchmesser, welcher sich in Pfeiffer (S. 361) und in Ost (S. 113) abgebildet findet. In demselben liegt ein Trommelsieb zur Aufnahme des Kainits. Das in fein krystallinischer Form ausgeschiedene Precht'sche Doppelsalz gelangt durch die Lauge in einen unterhalb angebauten Cylinder von 90 cm Durchmesser, innerhalb dessen es durch eine schraubenförmige Transportvorrichtung nach einem Ende hin und dort in einen Behälter geschafft wird. Eine Operation dauert etwa eine halbe Stunde. Das so gewonnene Precht'sche Doppelsalz hat folgende Zusammensetzung:

Kaliumsulfat	30,70 %	29,96 %
Magnesiumsulfat	34,92 „	38,68 „
Wasser	20,78 „	19,43 „
Chlornatrium	6,85 „	7,53 „
Chlormagnesium	5,50 „	3,50 „
Unlösliches	1,25 „	0,90 „
	100,00 %	100,00 %

Durch Trocknen bei 100° geht dieses Produkt in das Precht'sche Doppelsalz mit 3,2 bis 3,5 % H_2O über, welches noch bei 150 bis 180° beständig ist.

Nach dem Trennen von der heissen Lauge wird das Doppelsalz gewaschen, bis es chlorfrei ist. Dabei geht 1 Mol. $MgSO_4$ in Lsg. Der Rückstand besteht aus $K_2SO_4 \,.\, MgSO_4$. Derselbe wird calcinirt und gemahlen und kommt als Kaliummagnesiumsulfat in den Handel.

Das reine Kaliummagnesiumsulfat enthält 59,2 % Kaliumsulfat und 40,8 % Magnesiumsulfat. Das nach den älteren Verfahrungsweisen dargestellte kostete 1868 nach Pfeiffer 14,5 Mark für 100 kg. Das gegenwärtig hergestellte aber nur 8 bis 9 Mark, und hat folgende Zusammensetzung:

Kaliumsulfat	48 bis 52 %		(im Mittel 50 %)
Magnesiumsulfat	32 „ 36 „		
Wasser	3 „ 12 „		
Chlornatrium	1 „ 5 „		(im Mittel höchstens 3,29 %)
Gyps und Unlösliches	0,2 „ 5 „		

Zur Gewinnung von 100 kg Kaliummagnesiumsulfat sind 250 bis 300 kg Kainit erforderlich.

S. Zuckschwerdt hat noch ein anderes Kaliummagnesiumsulfat $K_2SO_4 \,.\, 2MgSO_4$ dargestellt, welches er Langbeinit nennt und welches nach Precht erhalten wird, wenn man K_2SO_4 neben überschüssigem $MgSO_4$ aus konz. Chlormagnesiumlsg. bei Siedehitze ausscheidet.

Das Kaliummagnesiumsulfat wird ausschliesslich als Düngemittel verwendet.

Die heisse Mutterlauge scheidet beim Erkalken Chlorkalium aus; die Mutterlauge hievon wird zur Verarbeitung des Carnallits benutzt. Die Decklaugen vom Kaliummagnesiumsulfat werden eingedampft und geben monoklinische Kryst. von Schönit, $K_2SO_4, MgSO_4, 6H_2O$, welche calcinirt in den Handel kommen. Die Mutterlauge hievon dient zum Aufschliessen des Rohkainits, oder, wenn sie reich an Chlorkalium ist, so dass sie bei weiterem Erkalten künstlichen Carnallit abscheiden würde, zum Auflösen des Rohcarnallits. Die Verarbeitung des Kainits geht also Hand in Hand mit derjenigen des Carnallits.

Der natürliche Schönit vom Schmidtmannschacht bei Aschersleben hat nach Reichardt folgende Zusammensetzung:

Kali	23,285 %
Magnesia	10,405 „
Schwefelsäure	39,738 „
Wasser.	26,868 „
Chlor	0,277 „
	100,573 %

Er würde sich also im calcinirten Zustande gar nicht von dem künstlich dargestellten Kaliummagnesiumsulfat unterscheiden und könnte daher sofort wie dieses Verwendung finden. Aber der natürliche Schönit ist immer mit Kainit so innig durchwachsen, dass er mit diesem verarbeitet werden muss.

Dagegen wird Schönit nicht bloss, wie oben erwähnt, als Nebenprodukt, sondern auch direkt künstlich dargestellt, um als Rohmaterial für die Fabrikation des Kaliumsulfats zu dienen. Um dieses Verfahren haben sich besonders Vorster und Grüneberg verdient gemacht.

Wenn man eine heisse, nahezu ges. Lsg. von Magnesiumsulfat (Kieserit) mit Chlorkalium (Carnallit) zusammenrührt, so entsteht ein Salzbrei von Schönit, wobei man nach Schmidtborn so viel Chlorkalium anwenden soll, dass daneben noch Carnallit entsteht:

$$4MgSO_4 + 6KCl = 2(K_2SO_4, MgSO_4) + 2(KCl, MgCl_2)$$

Der Salzbrei wird von der Mutterlauge getrennt und durch Decken gereinigt.

Zur Darstellung von 100 kg kryst. Schönit waren nach Michels folgende Mengen erforderlich:

366 kg Rohcarnallit mit 16% KCl,
230 kg Kieserit,
3½ hl Braunkohlen zu 30 Pf.

T. W. Dupré in Stassfurt (D.R.P. Nr. 53237 v. 7. Sept. 1889) wendet statt des Carnallits Sylvinit mit 70% NaCl und 30% KCl an, indem er Kainitlsg. oder Mutterlauge von der Verarbeitung desselben mit Sylvinit versetzt, in dem Verhältniss von 100 Kainit auf 30 bis 40 Sylvinit, wodurch er eine grössere Ausbeute von Kaliummagnesiumsulfat erzielt. Nach ihm enthält das Produkt durchschnittlich 27,2% Kali. Ausführlicher darüber in Ch. Ind. **1891**. 29, 469.

Eigenschaften des Kaliummagnesiumsulfats. Das Kaliummagnesiumsulfat des Handels enthält 1 Mol. K_2SO_4 auf 1 Mol. $MgSO_4$. Beim Auflösen

in H_2O findet aber eine Zersetzung statt, so dass die Lsg. auf 1 Mol. K_2SO_4 etwa 1.5 Mol. $MgSO_4$ enthält, und ein Rückstand verbleibt, welcher bis zu 91% aus K_2SO_4 besteht. Ausführlicheres darüber in Pfeiffer, Kaliindustrie 345 ff.

Anwendung findet das Kaliummagnesiumsulfat als Düngesalz (namentlich für Kartoffeln, Zuckerrüben, den Weinstock und Tabak). Es wird zu diesem Zwecke entweder allein, oder in wechselnden Gemischen mit Kainit oder anderen Kalisalzen gebraucht. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Düngesalzes ist nach Precht: 24% Kaliumsulfat, 16.5% Magnesiumsulfat, 13% Chlormagnesium, 31% Chlornatrium, 1.5% Gyps und Thon und 14% H_2O. Ausführlicheres über Kali-Dünger in Pfeiffer, 450; J. Macadam, Journ. Soc. Chem. Ind. **1888**. 97. Die Chemische Fabrik Buckau, D.R.P. Nr. 57707 v. 13. Mai 1890, hat auch versucht, Kainit direkt auf Potasche zu verarbeiten.

Kaliumsulfat.

Wenn man kryst. Kaliummagnesiumsulfat mit Chlorkaliumlsg. von 1,142 SG. (18° Bé.) macerirt, oder wenn man eine Lsg. des Kaliummagnesiumsulfats bei bestimmter T. mit etwas mehr als 1 Aequivalent festem Chlorkalium verrührt, so scheidet sich reichlich ziemlich reines Kaliumsulfat aus, während Chlorkalium und Chlormagnesium in Lsg. geht: $K_2SO_4 . MgSO_4 + 2KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2$. Das so gewonnene Krystallmehl von K_2SO_4 wird von der Mutterlauge getrennt (Analysen desselben in Soc. Ch. Ind. **1888**. 97) und durch Decken gereinigt. Die Zusammensetzung des gereinigten Produktes ist nach Pfeiffer:

Kaliumsulfat	89,2%	91,1%
Chlorkalium	1,4 „	1,2 „
Chlornatrium	0,2 „	— „
Magnesiumsulfat	2,0 „	1,7 „
Unlösliches	0,3 „	0,4 „
Wasser	6,9 „	5,6 „
	100,0%	100,0%

Nach dem Calciniren enthielten diese Muster 95,8 bis 96,5% Kaliumsulfat.

Zur Herstellung von 100 kg Kaliumsulfat von 90% Reingehalt waren etwa erforderlich:

144,15 kg kryst. Schönit,
46,7 kg Chlorkalium von 92% KCl,
1,9 hl Braunkohlen zu 30 Pf.

oder, wenn man auf die ersten Rohmaterialien zurückgreift, nach Hugo:

750 bis 775 kg Rohcarnallit mit 16% KCl,
500 kg Kieserit mit 60% $MgSO_4$,
8,8 hl Braunkohlen,
4 M. Arbeitslohn.

Nach H. Ost wird diese Fabrikation erst seit 1887 in grösserem Maassstabe betrieben.

Wegen einer anderen Darstellungsweise durch Glühen von Schönit mit Kohle vergl. man H. Precht, Chem. Ind. **1881**. 376. 378; **1885**. 141.

Eine Uebersicht der bis 1887 auf Darstellungsweisen von Kalisalzen genommenen Patente hat E. Pfeiffer in seiner „Kaliindustrie" 351 ff. zusammengestellt. F. W. Dupré in Stassfurt, D.R.P. Nr. 68572 v. 6. Juli 1892, Ch. Ind. **1893**. 282, verarbeitet Kainit oder Kaliummagnesiumsulfat mittelst NH_3 auf Kaliumsulfat oder Kaliumnatriumsulfat.

Die Herstellung von Kaliumsulfat aus Schlempekohle und aus Chlorkalium und H_2SO_4 gehört in das Gebiet der Pottaschefabrikation.

Eigenschaften. K_2SO_4 kryst. wasserfrei in rhombischen Formen und enthält 54,1% K_2O und 45,9% SO_3. SG. 2,647 bis 2,66. S. nach V. Meyer und Riddle (B. 1893. 26. 2443) 1073°.

Folgende Tabelle zeigt seine Löslichkeit in H_2O:

T.	100 Gew.-Thle. H_2O lösen		Die Lsg. enthält Prozente		Ausdehnung einer Lsg. von 9 % Gehalt nach Gerlach
	nach Gay-Lussac	nach Mulder	nach Gay-Lussac	nach Mulder	
0°	8,36	8,5	7,72	7,83	1,0000
10	10,10	9,7	9,17	8,84	1,0015
20	11,84	10,9	10,59	9,83	1,0039
30	13,58	12,3	11,08	10,95	1,0072
40	15,32	14,0	13,28	12,28	1,0110
50	17,07	15,8	14,58	13,64	1,0155
60	18,81	17,8	15,82	15,11	1,0208
70	20,55	19,8	17,05	16,53	1,0264
80	22,29	21,8	18,23	17,90	1,0323
90	24,03	23,9	19,37	19,29	1,0383
100	25,77	26,2	20,49	20,76	1,0445
100,3	—	—	—	—	1,0447

Die Löslichkeitszahlen nach Brandes und Firnhaber (G. Lunge, Taschenb. **1892**. 19) zeigen sehr grosse Unregelmässigkeit.

100 Gew.-Thle. bei 15° ges. alkoholischer Lsg. enthalten nach Schiff:

Bei einem Alk.-Gehalt von	10	20	30	40 Gew.-%
an K_2SO_4	3,9	1,46	0,55	0,21 Gew.-Thle.

Wirthschaftliches und Statistisches über Kainit. Nach E. Pfeiffer 97 und den Vierteljahrsheften zur Statistik des Deutschen Reiches wurden im Deutschen Reiche folgende Mengen Kainit gefördert, und Salze aus wässeriger Lsg. gewonnen (wir nehmen die Pfeiffer'schen Zahlen mit dem Jahre 1874 auf):

Jahr	Kainit gefördert		Schwefelsaure Kalimagnesia		Kaliumsulfat	
	t	Werth in 1000 Mk.	t	Werth in 1000 Mk.	t	Werth in 1000 Mk.
1874	9 751,9		14 691,3		1 042,8	
1880	137 425,0	1 765,6	3 941,5	146,4	10 602,4	1 723,8
1885	242 281	3 718,6	27 207,5	1 418,8	18 149	2 958,0
1890	361 827	5 199,8	11 094	858,5	31 126	4 932,1
1891	472 256	6 806,6	10 508	796,6	29 448	4 659,0
1892	548 445	7 823,0	11 593	913,0	26 267	4 288,0
1893	664 986	9 591,1	14 199	1 123,0	26 855	3 387,0

Von den 472 256 t Kainit des Jahres 1891 wurden 64 213 t verarbeitet und 408 042 t als Dünger verkauft. Von der schwefelsauren Kalimagnesia wird über die Hälfte im Inlande als Dünger verbraucht, der übrige Theil exportirt.

Handelsbewegung in Kaliumsulfat (und Kaliummagnesiumsulfat):

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Von der Ausfuhr gingen Tonnen nach			
	t	Werth in 1000 Mk.	t	Werth in 1000 Mk.	den Vereinigten Staaten Amerikas t	England t	Frankreich t	Schweden t
1885	284,0	29	16 103	1 569				
1890	1 041.8	115	19 313	1 642	7 167	4 786	1 508	3 932
1891	1 224.7	135	30 188,9	2 566	15 746	4 623	2 226	5 602
1892	1 548,0	170	20 391,0	2 702	12 986	1 879	1 411	2 047
1893	1 664,9	183	31 909,2	4 141	19 257	3 550	1 653	5 683

Nach den Ausweisen des Verkaufssyndikats der Stassfurter Kaliwerke wurden an Kaliumsulfat (auf 90%iges berechnet) abgesetzt:

Tonnen zu 1000 kg in	1889	1890	1891	1892	1893
Deutschland	1 899	3 227	4 758	3 014	2 681
Oesterreich-Ungarn	20	100	60	44	38
Der Schweiz	—	50	20	32	50
England	2 000	2 020	1 650	1 814	1 315
Schottland	1 000	720	1 385	745	439
Frankreich	480	2 000	2 170	2 044	2 334
Belgien und Holland	170	230	250	196	572
Italien	10	70	140	81	113
Spanien und Portugal	150	150	280	418	435
Skandinavien und Dänemark	110	300	50	17	43
Russland	—	160	215	277	250
Griechenland	10	—	12	—	—
Nordamerika	—	2 820	5 200	6 323	7 714
Verschiedenen aussereuropäischen Ländern	373	1 100	1 790	461	378
Im Ganzen	6 221	12 947	17 980	15 466	16 361

Diese Mengen vertheilten sich im In- und Auslande auf die verschiedenen Verbrauchszwecke wie folgt:

Tonnen zu 1000 kg	1889	1890	1891	1892	1893
A. In Deutschland.					
Zu Pottasche	1 899	3 227	4 400	2 314	1 854
Kaliumchromat			10	26	12
Alaun			—	—	27
Verschiedenen Zwecken			238	190	209
Landwirthschaft			110	483	579
Im Ganzen in Deutschland	1 899	3 227	4 758	3 014	2 681
B. Im Auslande.					
Zu Pottasche	4 323	9 720	750	298	367
Kaliumchromat			1 090	1 048	461
Alaun			2 100	2 251	1 660
Verschiedenen Zwecken			560	217	473
Landwirthschaft			8 722	8 639	10 719
Im Ganzen im Auslande	4 323	9 720	13 222	12 453	13 680
Gesammter Kaliumsulfatabsatz	6 222	12 947	17 980	15 466	16 361

Für die rationelle Ausbeutung der Stassfurter Kalisalze, namentlich des Kainits, ist es von grosser Wichtigkeit gewesen, dass der Bundesrath am 10. Dezember 1891 die Höchstgrenze der ohne Kontrole von der Salzabgabe freizulassenden Abraumsalze von 36 auf 50% NaCl angesetzt hat, weil hierdurch erst gewisse Kainite und Sylvinite förderfähig wurden (Chem. Ind. **1892**. 423).

Die Durchschnittspreise für 1000 kg waren folgende:

	1890	1891	1892	1893
Kainit	14,37 Mk.	14,41 Mk.	14,26 Mk.	14,42 Mk.
Schwefelsaure Kalimagnesia	77,39 „	75,81 „	78,73 „	79,10 „
Kaliumsulfat	158,46 „	160,79 „	162,29 „	162,43 „

Die Verkaufspreise der hier behandelten Kalisalze wurden von dem Syndikat der Kaliwerke für 1892 wie folgt festgestellt (Chem. Ind. **1891**. 478):

Kaliumsulfat von 96 %	17,35	M.	für 100 kg
„ „ 90 „	16,95	„	„
Schwefelsaure Kalimagnesia von 48 %	8,35	„	„
„ „ „ 40 „	6,75	„	„
Calcinirte Düngsalze mit 70 % Kaliumsulfat	10,40	„	„
„ „ „ 58 „ „	8,50	„	„
„ „ „ 50 „ „	7,00	„	„
„ „ „ 40 „ „	5,60	„	„

Die Erörterung der Kalidüngsalze gehört in das Kapitel über künstlichen Dünger.

Die Verarbeitung des Kieserits.

Der natürliche Kieserit, $MgSO_4, H_2O$, enthält im reinen Zustande 86,96% $MgSO_4$ und 13,04% H_2O. SG. 2,569 bis 2,517. Er ist in H_2O schwerlösl., aber mit H_2O angerührt, nimmt er unter auffälliger Wärmeentwickelung H_2O auf, indem er eine harte Masse mit 23 bis 26% H_2O (Blockkieserit) bildet, welche durch Aufnahme von mehr H_2O in Bittersalz, $MgSO_4, 7H_2O$, übergeht.

Der natürliche Kieserit ist aber stets so innig mit Steinsalz und Anhydrit verwachsen, dass er als Mineral nicht direkt verwendet wird. Der im Handel vorkommende Kieserit ist stets durch Aufbereitung oder als Nebenprodukt künstlich gewonnen worden. Ein Muster von ausgesucht reinem Kieserit enthielt nach Precht (B. **14**. 2131; Ch. Ind. **1881**. 379):

Magnesiumsulfat	86,062 %
Chlormagnesium	0,118 „
Chlornatrium	0,344 „
Chlorkalium	0,156 „
Wasser	13,320 „
	100,000 %

Der bereits auf S. 252 und 253 erwähnte Rückstand von der Verarbeitung des Rohcarnallits besteht wesentlich aus Kieserit und Thon, weil Kieserit in kochender Chlormagnesiumlauge nahezu unverändert und unlösl. bleibt. Der Rohcarnallit liefert nach Pfeiffer (S. 159 und 167) etwa 26 bis 30% seines Gewichts nassen Löserückstand, dessen Zusammensetzung in lufttrockenem Zustande zwischen folgenden Grenzen schwankt:

	ältere Arbeit	neuere Arbeit
Chlorkalium	2,2 bis 12,8 %	3,8 bis 9,3 %
Chlornatrium	15,4 „ 54,8 „	12,9 „ 8,6 „
Chlormagnesium	2,0 „ 11,0 „	4,2 „ 4,9 „
Magnesiumsulfat	22,9 „ 47,7 „	56,9 „ 45,4 „
Calciumsulfat	0,7 „ 2,15 „	2,4 „ 5,8 „
Unlösliches	5,0 „ 6,0 „	6,6 „ 8,0 „
Magnesia	— „ — „	1,3 „ 4,4 „
Gebundenes Wasser	6,0 „ 10,8 „	11,9 „ 13,6 „
		100,0 100,0 %

Da dieser Rückstand beim Liegen an der Luft in Blockkieserit übergeht, so muss er in frischem Zustande verarbeitet werden.

Durch Waschen und Schlämmen mit kaltem H_2O werden die lösl. Salze und die leichten Theile entfernt (Pfeiffer, S. 268). Der mit fortgeführte Kieseritschlamm setzt sich in Behältern ab, wird denselben möglichst rasch entnommen und in Formen gefüllt, in denen er nach etwa 15 Minuten zu Blockkieserit des Handels erstarrt.

G. Krause fand im Kieserit folgende Mengen:

Magnesiumsulfat	62,42%
Chlormagnesium	1,95 „
Chlorkalium	1,50 „
Calciumsulfat	2,68 „
Unlösliches	7,88 „
Wasser	23,57 „
	100,00%

E. Pfeiffer gibt S. 269 folgende Analysen desselben:

	frisch		calcinirt	
	I	II	I	II
Magnesiumsulfat	60,20%	58,0%	81,5%	77,8%
Chlornatrium	1,55 „	2,1 „	2,1 „	2,7 „
Unlösliches (Anhydrit)	10,63 „	13,5 „	14,4 „	17,0 „
Wasser	27,62 „	26,4 „	2,0 „	2,5 „
	100,00%	100,0%	100,0%	100,0%

Der Schlämmrückstand von wenig angegriffenem Steinsalz wird wieder in die Schächte gefahren.

Die Ausbeute von Blockkieserit beträgt etwa 10 bis 12% des Rohcarnallits.

Die Verkaufspreise des Kieserits stellten sich 1885 für 1 t Blockkieserit mit 55 bis 60% $MgSO_4$ auf 6,40 bis 9 Mark, für calcinirten und gemahlenen Kieserit mit 70 bis 75% $MgSO_4$ auf 30 Mark.

Anwendungen des Kieserits. Ein Theil des gewonnenen Kieserits wird in Stassfurt selbst zur Fabrikation von Kaliumsulfat verbraucht; der grössere Theil aber, welcher namentlich nach England und Amerika exportirt wird, dient zur Fabrikation von Bittersalz.

Ferner benutzt man Kieserit zur Fabrikation von Baryumsulfat (blanc fixe). Das dabei abfallende Chlormagnesium kann man nach der Methode von Godin und Hasenclever verwenden, um neue Mengen Schwerspath in Chlorbaryum überzuführen.

Auch zum Beschweren der Seide und zur Herstellung konstanter galvanischer Batterien wird Kieserit gebraucht. In der Landwirthschaft werden einige Kalidünger damit verd. Grüneberg schlug vor, aus Kieserit und Kalk oder Mörtel einen künstlichen Stein herzustellen.

Die Vorschläge, welche gemacht worden sind, um den Kieserit auf Magnesia und H_2SO_4 zu verarbeiten (vergl. Precht, Chem. Ind. 1881, 350; Pfeiffer, 270), gehören in die Magnesia- und Cl-Industrie. Grosse Mengen Magnesiumsulfat werden auch zur Fabrikation von Glaubersalz verbraucht; doch wendet man hierzu nicht den künstlichen Kieserit an, sondern an Kieserit reiche Mineralien und Magnesiumsulfatlsgn.

Bittersalz.

Das Bittersalz, $MgSO_4 + 7H_2O$, wurde zuerst 1695 aus dem Epsomer Bitterwasser dargestellt und daher Epsomsalz oder Epsomit genannt. Seine Fabrikation aus Kieserit geschieht gegenwärtig nach zwei Methoden:

1. Der frische Kieserit ist in H_2O schwerlösl., geht aber an der Luft oder in Berührung mit H_2O oder dünnen Laugen langsam in Bittersalz über. Man erhält dadurch kalt ges. Lsgn. von Bittersalz, welche bis auf 1,313 bis 1,325 SG. (35 bis 36° Bé) eingedampft werden, um sie dann kryst. zu lassen (Wüstenhagen). Man kann die Auflösung durch Kochen mit H_2O mittelst Dampfes beschleunigen und dadurch sofort die Lsg. in gewünschter Stärke herstellen.

2. Wenn man den Kieserit bei einer T. über 160° calcinirt, so nimmt er die leichte Löslichkeit des gewöhnlichen Magnesiumsulfats an. Dies Verhalten wird von Jones benutzt, um Bittersalzlsg. in kürzerer Zeit herzustellen.

Man lässt die heissen Laugen sich klären und bringt sie in mit Blei ausgeschlagenen Gefässen zur Kryst. Die Krystalle werden in Leopoldshall in Trockenstuben bei 20 bis 27° getrocknet. Jones benutzt Centrifugen, in denen die Salzmasse gleichzeitig gewaschen wird.

Zur Darstellung von 100 kg Bittersalz sind nach Pfeiffer (S. 281) erforderlich:

125 bis 130 kg Kieserit zu 70 Pf.	0,86 bis 0,91 M.
25 kg Steinkohle oder ¾ bis 1 hl Braunkohle zu 32 Pf.	0,24 „ 0,32 „
Arbeitslohn	0,50 „ 1,00 „
Verpackung	1,00 „ 1,00 „
Unkosten	0,25 „ 0,50 „
Im Ganzen . . .	2,85 bis 3,73 M.

Die Handelswaare enthält 0,25 bis 0,5 % Cl, entsprechend 0,41 bis 0,82 % NaCl, und wird zum Preise von 4 bis 5,50 M. für 100 kg verkauft.

Die Prüfung des Bittersalzes erstreckt sich auf seinen Cl- und Alkaligehalt. Um zu erfahren, ob ein Theil des gefundenen Cl als $MgCl_2$ vorhanden ist, wird das Muster mit absolutem Alk. ausgezogen. (Diese Prüfung ist wichtig, weil bei Anwendung des Bittersalzes zur Appretur etwaiges $MgCl_2$ beim Passiren der heissen Kalanderwalzen sich zersetzen und die entstehende HCl zerstörend auf die Gewebe wirken könnte).

Alkalisulfat kann durch Zerreiben des Musters mit Baryumkarbonat und dem dabei entstehenden Alkalikarbonat gefunden werden.

Sämmtliche Alkalisalze werden bestimmt, indem man die Lsg. des Musters mit Aetzbaryt fällt, und das Filtr. unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zur Trockniss bringt.

Eigenschaften. $MgSO_4 + 7H_2O$ enthält 16,26 % MgO, 32,52 % SO_3 und 51,22 % H_2O, oder im calcinirten Zustande 33,33 % MgO und 66,67 % SO_3. Es kryst. in Prismen des rhombischen Systems. SG. 1,67 bis 1,68; des H_2O-freien Magnesiumsulfats 2,65. Es zersetzt sich erst in Weissglut.

Löslichkeit des Magnesiumsulfats in H_2O:

T.	100 Thle. H_2O lösen $MgSO_4$		100 Thle. Lsg. enthalten nach Pfeiffer	
	Mulder	Gay-Lussac. Tobler u. Griffiths	$MgSO_4$	$MgSO_4 + 7H_2O$
0°	26,9	24,7	20,51	42,05
10	31,5	30,5	23,37	47,91
20	36,2	35,0	26,09	53.48
25	—	37,1	—	—
30	40,9	39,8	28,62	58,67
40	45,6	47,0	30,99	63,52
50	50,3	49,7	33,20	68,06
55	—	52,8	—	—
60	55,0	55,9	35,28	72,31
70	59,6	60,4	37,19	76,23
80	64,2	65,1	39,03	80,01
90	68,9	70,3	40,76	83,55
100	73,8	—	42,40	86,91
105,5	—	132,5	—	—

Vergleichung des SG. und Gehaltes von Lsgn. der schwefelsauren Magnesia nach Gerlach bei 15°, H_2O von 15° = 1 gesetzt:

$MgSO_4$ %	SG.	$MgSO_4 + 7H_2O$ %	$MgSO_4$ %	SG.	$MgSO_4 + 7H_2O$ %
1	1,01031	2,05	14	1,15083	28,70
2	1,02062	4,10	15	1,16222	30,75
3	1,03092	6,15	16	1,17420	32,80
4	1,04123	8,20	17	1,18618	34.85
5	1,05154	10,25	18	1,19816	36,90
6	1,06229	12,30	19	1,21014	38,95
7	1,07304	14,35	20	1,22212	41,00
8	1,08379	16,40	21	1,23465	43,05
9	1.09454	18,45	22	1,24718	45,10
10	1,10529	20,50	23	1,25972	47,15
11	1,11668	22,55	24	1,27225	49,20
12	1,12806	24,60	25	1,28478	51,25
13	1,13945	26,65	25,25	1,28802	51,76

Oudemans hat folgende Tabelle über die Dichte der Lsgn. von Bittersalz (Zeitschr. anal. Chem. **1868**. 419) mitgetheilt:

$MgSO_4.7H_2O$ %	SG.	$MgSO_4.7H_2O$ %	SG.	$MgSO_4.7H_2O$ %	SG.	$MgSO_4.7H_2O$ %	SG.
5	1,024	9	1,044	25	1,128	36	1,190
6	1,029	10	1,049	28	1,145	38	1,202
7	1,034	15	1,075	30	1,156	39	1,208
8	1,039	20	1,101	35	1,185	40	1,214

100 Gew.-Thle. bei 15° ges. alkoholischer Lsg. enthalten:

Bei einem Alk.-Gehalt von	10	20	40 Gew.-%
an Bittersalz	39,3	21,3	1,62 Gew.-Thle.

Anwendung. Zur Appretur namentlich baumwollener Gewebe, zum Beschweren der Seide, zum Weissfärben der Wolle. In der Papierfabrikation zum Füllen der Masse. Zur Bereitung von blanc fixe. Zu medicinischen Zwecken. Ausführlicheres in E. Pfeiffer, 282.

Glaubersalz.

Vorkommen. Das Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, kommt in der Natur fertig gebildet vor: in und an den Steppenseen Amerikas und Asiens (bei Barnaul in Sibirien und bei Tiflis); in Spanien (Provinz Toledo), wo es als Mineral den Namen Thenardit erhielt (Wagner-Fischer's Jahresber. **1887**. 528). In Lsg. kommt das Na_2SO_4 in grossen Mengen im Meerwasser und in vielen Mineralquellen vor. Na_2SO_4 bildet Doppelsalze: mit Calciumsulfat den Brogniartin oder Glauberit: $Na_2SO_4, CaSO_4$; mit Magnesiumsulfat den Astrakanit: $Na_2SO_4, MgSO_4, 4H_2O$. In Stassfurt scheidet sich aus der Mutterlauge von der Bittersalzfabrikation das Doppelsalz: Na_2SO_4, $MgSO_4$, $6H_2O$ aus (Pfeiffer, 278).

Geschichtliches. Das Glaubersalz wurde zuerst 1658 durch Rud. Glauber aus dem Rückstande von der Bereitung der HCl gewonnen und erhielt nach ihm seinen Namen. Scheele wies 1785 nach, dass in der Winterkälte NaCl und $MgSO_4$ in Lsg. sich zu Na_2SO_4 und $MgCl_2$ umsetzen. Seit 1864 wird dies Verhalten in Stassfurt zur Fabrikation von Glaubersalz benutzt. Seit 1868 wendet man auch Eismaschinen dazu an. Ausführlicheres in Pfeiffer, Kaliindustrie 286; Ch. Ind. **1885**. 402; **1886**. 196 ff.; Frémy's Encycl. **5**. 442.

Fabrikation. Als Rohmaterial benutzt man den Löserückstand von der Verarbeitung des Carnallits (R) oder gewisse Mineralschichten aus der Kieseritregion (K) von folgenden durchschnittlichen Zusammensetzungen:

	(R)	(K)
Chlornatrium	45 bis 55 %	55,14 %
Chlorkalium	3 „ 5 „	3,33 „
Chlormagnesium	3 „ 4 „	6,12 „
Magnesiumsulfat	25 „ 30 „	23,59 „
Calciumsulfat und Unlösliches	7 „ 9 „	0,09 „
Wasser	7 „ 10 „	11,73 „

Man lässt diese Massen einige Zeit an der Luft liegen und bereitet dann eine Lsg. derselben, welche, bis auf 33° abgekühlt, ein SG. von 1,268 bis 1,29 (31 bis 33° Bé.) besitzt. Diese Lsg. lässt man in flache Krystallisirkästen von etwa 28 m Länge, 22 m Breite und 21 cm Tiefe abfliessen, in denen sich während der Winterkälte über Nacht das Glaubersalz ausscheidet (Pfeiffer S. 294):

$$MgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + MgCl_2$$

100 kg Magnesiumsulfat erfordern 97,43 kg Chlornatrium zur Umsetzung, es ist indessen für die Krystallisation des Glaubersalzes vortheilhaft, mindestens doppelt so viel Chlornatrium in Lsg. anzuwenden, also ein Verhältniss, welches die oben angeführten Rohmaterialien darbieten. Trotzdem ist die Ausbeute keineswegs vollständig. Eine durchschnittliche Lsg von 1,279 SG. (32° Bé.) enthält etwa 150 kg Magnesiumsulfat in 1 cbm. Nach der Krystallisation des Glaubersalzes hat die Mutterlauge 1,205 bis 1,225 SG. (25 bis 27° Bé.) und enthält noch 60 bis 85 kg Magnesiumsulfat in 1 cbm.

Das Rohglaubersalz ist immer durch anhängende Mutterlauge und dadurch durch Chloride verunreinigt. Es wird durch Umkryst. davon befreit und bei 25 bis 30° getrocknet.

Um völlig eisenfreies Glaubersalz darzustellen, hat man aus der Lsg. des Rohsalzes das Fe durch Oxydation und Fällung mit Kalk oder nach Löwig und Co. (D.R.P. Nr. 25777. 12) durch Elektrolyse abzuscheiden.

Das Verfahren von Schmaltz und Loewig, D.R.P. Nr. 23378 v. 9. Jan. 1883, 75, Glaubersalz durch Behandlung mit HCl und Filtr. über Steinsalz von Fe zu befreien, ist wieder verlassen worden.

Um calcinirtes Glaubersalz darzustellen (für Glasfabriken), wird geklärte Rohsalzlsg. eingedampft und das dabei ausfallende Glaubersalz ausgefischt. Die Salzmasse wird dann sogleich in demselben Ofen (Flammofen) calcinirt. E. Pfeiffer theilt S. 301 folgende Analysen mit:

Bestandtheile	Rohglaubersalz				Calcinirtes Glaubersalz nach Frank	
	nach Krause			nach Frank	I. Qual.	II. Qual.
Magnesiumsulfat	—	—	—	0,47	—	—
Natriumsulfat	39,87	40.88	41,90	40,22	97,00	94,00
Kaliumsulfat	0,45	0,21	0,44	—	—	—
Chlornatrium	3.10	3,87	1,41	1,23	1,60	2,50
Chlorkalium	—	—	1,70	—	—	—
Chlormagnesium	1.41	0.81	1.76	0,92	—	—
Calciumsulfat	—	—	—	1,12	1.10	1,10
Eisenoxyd	—	—	—	—	0,04	0,07
Unlösliches	0,32	0.26	0,50	1,40	0,30	2,20
Wasser	54.85	53,97	52,29	54,64	—	—
	100,00	100,00	100.00	100,00	100.04	99.87

Die Kosten für Umkryst. sind nahezu dieselben wie für Calciniren, nämlich 1,5 bis 2 Mark für 100 kg. Zur Herstellung von 100 kg umkryst. Glaubersalz braucht man 108 bis 115 kg Rohglaubersalz; zur Fabrikation von 100 kg calcinirtem Glaubersalz aber 250 kg Rohsalz.

Die Darstellung des calcinirten Natriumsulfats aus Kochsalz und H_2SO_4 gehört in das Gebiet der Sodaindustrie.

Eigenschaften. Das wasserfreie Natriumsulfat Na_2SO_4, MG. 142, enthält 43,66% Na_2O und 56,34% SO_3. SG. 2,655. Es kryst. aus konz. Lsgn. unter Druck in rhombischen Säulen, die aber an der Luft H_2O anziehen und in siebenfach gewässertes Salz übergehen. Es schmilzt in heller Rothglut, nach V. Meyer und Riddle (B. 1893. **26** 2443) bei 843°, und verdampft in Weissglut. Na_2SO_4 bildet drei kryst. Hydrate, welche drei Modifikationen darzustellen scheinen:

Das einhydratige Salz, $Na_2SO_4 + H_2O$, scheidet sich nach Thomsen beim Erhitzen einer bei 30° ges. Lsg. von Glaubersalz aus (B. **1878**. 2042).

Das siebenfach gewässerte Salz, $Na_2SO_4 + 7H_2O$, setzt sich aus einer heiss bereiteten, durch Alk. von der Luft abgeschlossenen Lsg. des Natriumsulfats in vierseitigen Säulen ab, welche in Berührung mit H_2O in Glaubersalz, bei Erwärmen über 27° aber in Anhydrid übergehen.

Das zehnfach gewässerte Salz oder Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, MG. 322, enthält 19,25% Na_2O, 24,84% SO_3 und 55,91% H_2O. SG. 1,462. Es

kryst. in Prismen des monoklinischen Systems, welche an der Luft verwittern. (Ausführlicheres in Pfeiffer, 285).

Ges. Lsgn. in H_2O erstarren von selbst bei —8° und sieden bei 103 bis 105°.

Durch die Existenz der drei verschiedenen Salze ist die Löslichkeit des Natriumsulfats in H_2O von 0 bis 18° eine zweifache, von da bis 26° eine dreifache, von 26 bis 34° eine zweifache, und von hier ab nach Löwel eine einfache.

Löslichkeit der drei Modifikationen des Natriumsulfats nach Löwel.

T.	H_2O-freies Salz		Krystalle mit $10H_2O$		Krystalle mit $7H_2O$		
	100 Thle. H_2O enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		100 Thle. H_2O enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		100 Thle. H_2O enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		
	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 + 10H_2O$ berechnet	Na_2SO_4 berechnet	$Na_2SO_4 + 10H_2O$	Na_2SO_4 berechnet	$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$	$Na_2SO_4 + 10H_2O$ berechnet
0°	—	—	5,02	12,16	19,62	44,84	59,23
10	—	—	9,00	23,04	30,49	78,90	112,73
15	—	—	13,20	35,96	37,43	105,79	161,57
18	53,25	371,97	16,80	48,41	41,63	124,59	200,00
20	52,76	361,51	19,40	58,35	44,73	140,01	234,40
25	51,53	337,16	28,00	98,48	52,94	188,46	365,28
26	51,31	333,06	30,00	109,81	54,97	202,61	411,45
30	50,37	316,19	40,00	184,09	—	—	—
33	49,71	305,06	50,76	323,13	—	—	—
34	49,53	302,07	55,00	412,22	—	—	—
40,15	48,78	290,00	—		—	—	—
45,04	47,81	275,34	—	—	—	—	—
50,40	46,82	261,36	—	—	—	—	—
59,79	45,42	242,89	—	—	—	—	—
70,61	44,35	229,87	—	—	—	—	—
84,42	42,96	213,98	—	—	—	—	—
103,17	42,65	210,67	—	—	—	—	—

Nach Gay-Lussac lösen 100 Theile H_2O:

Bei	Von Na_2SO_4 Thle.	Von $Na_2SO_4, 10H_2O$ Thle.	Bei	Von Na_2SO_4 Thle.	Von $Na_2SO_4, 10H_2O$ Thle.
0°	5,02	12,17	33,88°	50,04	312,11
11,67	10,12	26,38	40,15	48,78	291,44
13,30	11,74	31,33	45,04	47,81	276,91
17,91	16,73	48,28	50,40	46,82	262,35
25,05	28,11	99,48	59,79	45,42	—
28,76	37,35	161,53	70,61	44,35	—
30,75	43,05	215,77	84,42	42,96	—
31,84	47,37	270,22	103,17	42,65	—
32,73	50,65	322,12			

Spezifische Gewichte verd. wässeriger Lsgn.

Von Na_2SO_4	
%	SG. nach Gerlach bei 15°
1	1,0091
2	1,0181
3	1,0274
4	1,0365
5	1.0457
6	1,0550
7	1,0644
8	1.0737
9	1,0832
10	1,0927
11	1,1025
11,95	1,1117

Von $Na_2SO_4 + 10H_2O$		
SG. nach Gerlach bei 15°	%	SG. nach Schiff bei 19°
1,004	1	1,0040
1.008	2	1,0079
1.013	3	1,0118
1,016	4	1,0158
1,020	5	1,0198
1,024	6	1,0238
1,028	7	1,0278
1,032	8	1,0318
1,036	9	1,0358
1,040	10	1,0398
1,044	11	1,0439
1,047	12	1,0479
1.052	13	1,0520
1,056	14	1,0560
1,060	15	1.0601
1,064	16	1,0642
1,069	17	1,0683
1.073	18	1,0725
1,077	19	1.0766
1,082	20	1,0807
1.086	21	1,0849
1,090	22	1,0890
1,094	23	1,0931
1,098	24	1.0973
1,103	25	1,1015
1,107	26	1,1057
1,111	27	1,1100
1,116	28	1.1142
1,120	29	1,1184
1.125	30	1,1226

Multipla zur Umrechnung nach Pfeiffer von

Na_2SO_4 in $Na_2SO_4.10H_2O$	%	$Na_2SO_4,10H_2O$ in Na_2SO_4
2,268	1	0,441
4.535	2	0,882
6,803	3	1,323
9,070	4	1,764
11,338	5	2,205
13,605	6	2,640
15,873	7	3,087
18,141	8	3,528
20,408	9	3,969

Für die höheren Konzentrationen theilt Sorel (Frémy's Encycl. 5. 443) folgende Tabelle mit:

Dichte bei 20°	Gehalt an $Na_2SO_4,10H_2O$	Dichte bei 20°	Gehalt an $Na_2SO_4,10H_2O$	Dichte bei 20°	Gehalt an $Na_2SO_4.10H_2O$
1,079	20 %	1,136	35 %	1,200	50 %
1,088	22.5	1,146	37,5	1,211	52,5
1,098	25	1,157	40	1,222	55
1.107	27,5	1,167	42,5	1,234	57,5
1,116	30	1,178	45	1,246	60
1,126	32,5	1,189	47,5		

100 Thle. bei 15° ges. alkoholischer Lsg. enthalten nach Schiff:

Bei einem Alk.-Gehalt von	10	20	40 Vol.-%
an $Na_2SO_4 + 10H_2O$ . .	14,35	5,6	1,3 Gew.-%

In konz. Essigsäure ist das Glaubersalz wlösl., reichlich dagegen in Glycerin. Die Gegenwart anderer Salze verändert alle Löslichkeitsverhältnisse des Natriumsulfats, weil Umsetzungen stattfinden.

Die thermochemischen Eigenschaften hat Pfeiffer, 285, zusammengestellt.

Anwendungen. Glaubersalz dient im rohen Zustande zur Herstellung von Kältemischungen (mit HCl), zur Umsetzung des rohen essigsauren, unterchlorigsauren und unterschwefligsauren Kalks in Natronsalze; in Verbindung mit anderen Chemikalien zu mannigfachen industriellen Zwecken, welche Pfeiffer, 302, aufführt. Ausserdem zur Darstellung von Natriumsilikat, Wasserglas, Natriumaluminat und zur Verhüttung kiesiger Antimonerze (F. Fischer, Techn. **1889**. 403).

Das reine krystallisirte Glaubersalz wird leider vielfach zur Verfälschung von Krystallsoda benutzt, weil es viel billiger als diese ist. Neuerdings wird es in der Wollfärberei angewendet.

Das calcinirte Glaubersalz wird in grössten Mengen zur Fabrikation von Spiegelglas und Hohlglas verbraucht, und zur Fabrikation von Ultramarin. Zur Sodafabrikation nach Leblanc benutzt man fast ausschliesslich das aus Kochsalz und H_2SO_4 dargestellte calcinirte, weniger reine Natriumsulfat.

Wirthschaftliches und Statistisches über Kieserit. Bis etwa 1880 wurde Kieserit hauptsächlich von dem Anhaltischen Salzwerke zu Leopoldshall und von Neustassfurt gefördert, und zwar in Mengen, welche zwischen 1500 und 5 t schwankten (Pfeifer 95 und 96). Seitdem ist die Förderung regelmässiger geworden, und betrug nach der Statistik des Deutschen Reiches (Vierteljahrsheft 1892, IV):

Jahr	Kieserit gefördert		Jahr	Kieserit gefördert	
	t	Werth in 1000 Mk.		t	Werth in 1000 Mk.
1880	2 144	17,6	1890	8 030	69,8
1884	4 917	43,6	1891	7 454	65,3
1885	4 207	37,6	1892	10 207	89,4
1886	13 850	113,2	1893	8 818	68,2
1887	23 235	178,3			

Aus wässeriger Lsg. wurden folgende Mengen gewonnen:

Jahr	Magnesiumsulfat (Bittersalz)		Natriumsulfat (Glaubersalz)	
	t	Werth in 1000 Mk.	t	Werth in 1000 Mk.
1880	20 493	183,2	46 579	2 628,6
1885	24 601	253,0	60 459	2 683,2
1890	26 376	319,1	68 716	1 739,3
1891	23 126	284,5	79 983	2 057,2
1892	23 879	336,0	74 184	2 017,0
1893	27 548	317,0	76 151	1 951,0

Davon wurden ausgeführt: 1891: 27 882 t; 1892: 32 785 t; 1893: 37 103 t.
Die Durchschnittspreise für 1000 kg waren folgende:

	1890	1891	1892	1893
Magnesiumsulfat . . .	12,10 Mk.	12,30 Mk.	14,07 Mk.	11,51 Mk.
Glaubersalz	27,66 „	28,87 „	27,61 „	25,61 „

Geringere Mengen Glaubersalz wurden in der kälteren Jahreszeit auch in Frankreich und in Spanien gewonnen.

Verarbeitung des Boracits.

Alle borhaltigen Mineralien des Stassfurter Salzlagers kommen, gröblich gereinigt, unter dem Namen Boracit in den Handel und dienen zur Darstellung der Borsäure. Man unterscheidet jedoch folgende Mineralien:

Boracit, $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$, mit einem Gehalt von 62,58 % B_2O_3, 26,9 % MgO und 10,6 % $MgCl_2$, welcher, wenn er weniger deutlich kryst. ist, nach Rose als Stassfurtit bezeichnet wird. Eine Abart des letzteren ist der Eisen-Stassfurtit von F. Bischof: $Mg_3Fe_3B_{16}O_{30} \cdot MgCl_2$. Derselbe enthält auch Phosphorsäure. Im Lüneburgit steigt der Gehalt an Phosphorsäure bis auf 29,8 %, bei 12,7 % Borsäure.

Hydroboracit, $CaMgB_6O_{11} + 6H_2O$ mit 50,73 % B_2O_3. Sulfoborit, $3MgSO_4, 2Mg_3B_4O_9$. Kaliborit und

Pinnoit, $MgB_2O_4 + 3H_2O$, mit 42,68 % B_2O_3.

Ausführlicheres in Pfeiffer S. 36, 93 und 439. Rammelsberg, Mineralchemie und G. Bischof, Geologie. Wegen einiger neu entdeckter Salze vergl. Naupert und Wense, Ber. **26**. 873.

Diese Mineralien kommen als Knollen im Carnallit und Kainit eingewachsen vor und werden, da sie in H_2O schwerlösl. sind, nach vorgängiger Handscheidung durch Auswaschen daraus gewonnen. Aus 10000 kg Rohsalz werden durchschnittlich 1,12 kg Boracit als Handelswaare erhalten. Precht erhielt aus 10000 kg Neustassfurter Carnallit 4,5 kg Boracit. Genauere Angaben darüber in Pfeiffer S. 93.

Das Auswaschen der Stassfurtitknollen geschieht durch Behandlung mit warmem H_2O, bis dasselbe anfängt Borsäure aufzulösen, welche aus dem Waschwasser durch Kalk gefällt wird.

Die Rückstände von der Verarbeitung des Carnallits, Kainits und Kieserits enthalten nach dem Wegwaschen der lösl. Salze bis zu 15 % Boracit.

Für den Handel wird der ausgewaschene Boracit auf Darren getrocknet und enthält dann nach G. Krause, B. Unger und Skalweit durchschnittlich:

	a	b	c	d
Borsäure	52,39 %	54,28 %	55,27 %	55,43 %
Magnesia	23,13 „	23,41 „	23,05 „	23,58 „
Chlormagnesium	12,14 „	11,20 „	13,24 „	12,43 „
Chlorkalium	3,46 „	2,59 „	— „	— „
Chlornatrium	1,28 „	0,55 „	— „	— „
Magnesiumsulfat	0,87 „	0,43 „	0,06 „	— „
Eisenoxyd	0,71 „	0,50 „	0,51 „	0,58 „
Unlösliches	— „	— „	0,54 „	0,64 „
Wasser	6,02 „	7,04 „	7,33 „	7,34 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %

a) Handelswaare, b) dieselbe nach dreimaligem Waschen mit je 40 % H_2O, c) und d) aus Z. ang. Ch. **1892**. 245.

Borsäure aus Stassfurtit.

Der genügend ausgewaschene und gröblich zerkleinerte Boracit wird nach B. Schultze (Pfeiffer S. 444) in Holzbottichen, die auch mit Blei ausgekleidet sein können, mit nicht zu verd. HCl in ungenügender Menge übergossen und zerrührt. (Zur völligen Lsg. wären für 100 kg Boracit etwa 150 kg HCl von 1,17 SG. und 300 kg H_2O erforderlich.) Nach einiger Zeit wird die Masse unter starker Erhitzung

breiartig. Dieselbe wird dann in kochendes H_2O oder in kochende, borsäurehaltige Mutterlauge und Waschlauge portionenweise eingetragen, um sie in Lsg. zu bringen. Man trägt in das Lösegefäss so viel der weichen Masse ein, bis man nach schwachem Uebersättigen mit HCl eine Brühe von 1,263 bis 1,32 SG. erhält.

Probe der Lösung: Ist nur freie Borsäure in Lsg., so entsteht nach Hugo in einem abfiltr. Muster auf Zusatz von etwas Eisenchloridlsg. eine bräunliche Fällung von borsaurem Eisenoxyd. Die geringste Menge freier HCl verhindert diese Fällung.

Man lässt die Lsg. bei etwa 100° sich klären und hebert sie dann in die Krystallisirgefässe ab. Dies sind mit Blei ausgekleidete Holzkästen. Der trübe Theil und der Bodensatz wird durch leinene Spitzbeutel filtr. Der Lösungsrückstand besteht fast nur aus Sand und Thon, Anhydrit etc.

In den Krystallisirgefässen scheidet sich die Borsäure in 2 bis 3 Tagen in schuppenartigen Kryst. ab, und zwar um so vollständiger, je gesättigter die heisse Lsg. war. Die Rohkryst. können durch Magnesium- und Eisenborat verunreinigt sein, wenn nicht genügend freie HCl vorhanden war.

Die so erhaltene Rohborsäure wird durch Decken oder durch Umkryst. gereinigt und auf Bleidarren getrocknet. Sie enthält dann 99% Borsäurehydrat, $B_2O_3, 3H_2O$ oder H_3BO_3. Aus 100 kg reinem Boracit sollte man theoretisch 110.8 kg H_3BO_3 erhalten, man erhält aber nur 82 bis 85 kg kryst. Borsäure für den Handel.

Zur Gewinnung von 100 kg kryst. Borsäure sind erforderlich:

118 bis 125 kg Boracit des Handels,
180 „ 190 kg rohe HCl von 1,162 SG.

Scheuer (Zeitschr. ang. Chem. **1892**. 246) zieht die Anwendung von H_2SO_4 zur Zersetzung des Stassfurtits vor. Die Borsäure erhält dadurch eine bessere Farbe und aus der Mutterlauge ist ohne Schwierigkeit Bittersalz zu gewinnen. Die Ausbeute beträgt bei Anwendung von gut gewaschenem und getrocknetem Boracit bis zu 80% von dessen Gewicht an kryst. Borsäure.

Wegen der Prüfung, der Eigenschaften und der Anwendung der Borsäure sei auf den besonderen Abschnitt über Borax und Borsäure verwiesen.

Statistisches. Im Deutschen Reiche wurden folgende Mengen Boracit gewonnen (E. Pfeiffer S. 94; Ch. Ind. **1890**. 80; Vierteljahrsheft zur Statistik des Deutschen Reiches **1892**. 4):

Jahr	t	Werth in Mk.	Jahr	t	Werth in Mk.	Jahr	t	Werth in Mk.
1865	9,7	—	1880	99,3	48 323	1891	177	50 642
1870	17,2	—	1885	140,0	67 127	1892	179	55 088
1875	11,9	—	1890	182	54 842	1893	184	45 156

Wegen weiterer Angaben sei auf den Abschnitt über Bor verwiesen.

Chlormagnesium aus Endlauge.

Vorkommen. Das Chlormagnesium kommt kryst. $MgCl_2 + 6H_2O$, z. B. in Neustassfurt, in gelöster Form aber in grössten Mengen im Meerwasser vor. Wegen seiner Bildung aus Gesteinen vergl. man E. Pfeiffer (Kaliindustrie 70.)

Darstellung. Das im Handel vorkommende Chlormagnesium wird fast ausschliesslich aus den Endlaugen der Chlorkaliumfabriken gewonnen. Dieselben haben nach Pfeiffer S. 202 folgende Zusammensetzung:

SG.	1,319	1,313
Chlorkalium	1,25 %	1,20 %
Chlornatrium	0,95 „	1,20 „
Chlormagnesium	29,50 „	28,05 „
Brommagnesium	0,30 „	0,31 „
Magnesiumsulfat	2,22 „	3,10 „
Wasser	65,78 „	66,14 „
	100,00 %	100,00 %

Bei Verarbeitung von 10000 kg Rohcarnallit fallen 5 bis 7 cbm solcher Endlauge ab.

Diese Endlauge wird eingedampft, bis sie, kochend gewogen, 1,388 bis 1,401 SG. (41 bis 42° Bé.) zeigt. Beim Erkalten erstarrt dieselbe dann zu einer strahligen Masse von $MgCl_2, 6H_2O$. Das Eindampfen geschieht in schmiedeisernen Pfannen, in denen man die heisse Lauge sich klären lässt. Dieselbe wird dann in trockene Krystallisirkästen abgezogen, in denen sie erstarrt. Die Masse wird in Stücke geschlagen und in Fässer verpackt.

Das sogen. geschmolzene Chlormagnesium wird dargestellt, indem man die aus den Krystallisirkästen entnommenen Krystallbrocken auf dem Heerde eines Flammenofens einige Zeit schmelzen lässt, bis ein Muster nach dem Erkalten amorphen Bruch zeigt. Man erhält dasselbe Produkt auch durch direktes Eindampfen der Lauge bis auf 1,453 SG. (45° Bé).

E. Pfeiffer gibt S. 309 folgende Analysen des rohen Chlormagnesiums:

Lauge eingedampft	bis 1,388 SG.	bis 1,453 SG.
Chlormagnesium	45,74 %	51,05 %
Chlorkalium	1,35 „	1,38 „
Chlornatrium	0,25 „	0,27 „
Magnesiumsulfat	0,15 „	0,10 „
Wasser	52,51 „	47,20 „
	100,00 %	100,00 %

In Frémy's Encyklopédie 5. 445 finden sich noch mehrere Analysen.

Um eisenfreies Chlormagnesium darzustellen, muss man die Eindampfung in gusseisernen Pfannen vornehmen und das gelöste Fe durch Oxydation mit Luft und Fällung mit Magnesia entfernen. Ausführlicheres darüber in dem Werke des Verfassers „Die Fabrikation von chlorsaurem Kali“, Berlin 1888, S. 179.

Das fertige Produkt enthält 46 bis 47 % $MgCl_2$.

Um auf diese Weise 10 t kryst. Chlormagnesium zu gewinnen, hat man 30 bis 35 t Rohcarnallit zu verarbeiten.

Die weitere Entwässerung des Chlormagnesiums gehört in das Gebiet der Magnesia- und der Chlorindustrie.

Eigenschaften. $MgCl_2$ enthält 74,72 Cl und 25,28% Mg. SG. 2,177. Durch Eindampfen und Glühen einer mit NH_4Cl ges. Chlormagnesiumlsg. zu erhalten. Schmilzt nach Carnelley bei 708°.

$MgCl_2 + 6H_2O$ enthält 46,78% $MgCl_2$ und 53,22% H_2O. SG. 1,56 bis 1,65. Es schmilzt in seinem Krystallwasser und entwickelt bei weiterem Erhitzen HCl-Dämpfe. Sobald diese nachlassen, erhält man bei stärkerem Erhitzen im Luftstrom Cl-Gas.

$MgCl_2$ ist in 1/4 seines Gewichts kaltem H_2O lösl. Folgende Tabellen zeigen die SG. von Chlormagnesiumlsgn.:

Spezifische Gewichte von Chlormagnesiumlsgn. nach Gerlach bei 15°.

$MgCl_2$ %	SG.	$MgCl_2+6H_2O$ %	$MgCl_2$ %	SG.	$MgCl_2+6H_2O$ %
1	1,0084	2,138	19	1,1686	40,618
2	1,0169	4,276	20	1,1780	42,756
3	1,0253	6,413	21	1,1879	44,894
4	1,0338	8,551	22	1,1978	47,032
5	1,0422	10,689	23	1,2076	49,169
6	1,0510	12,827	24	1,2175	51,307
7	1,0597	14,965	25	1,2274	53,445
8	1,0684	17,102	26	1,2378	55,583
9	1,0772	19,240	27	1,2482	57,721
10	1,0859	21,378	28	1,2586	59,858
11	1,0950	23,516	29	1,2690	61,996
12	1,1040	25,653	30	1,2794	64,134
13	1,1130	27,791	31	1,2903	66,272
14	1,1220	29,929	32	1,3012	68,410
15	1,1311	32,067	33	1,3121	70,547
16	1,1405	34,204	34	1,3231	72,685
17	1,1498	36,343	35	1,3340	74,823
18	1,1592	38,480	35,008	1,3341	74,840

Nach Oudemans (Zeitschr. anal. Chem. **1868**. 419):

$MgCl_2+6H_2O$ %	SG.	$MgCl_2+6H_2O$ %	SG.	$MgCl_2+6H_2O$ %	SG.
5	1,019	25	1,101	40	1,167
10	1,039	30	1,123	45	1,190
15	1,059	35	1,145	48	1,204
20	1,080				

Ausdehnung einer Chlormagnesiumlsg. durch die Wärme nach Gerlach, das Vol. bei 0° = 1 angenommen.

Bei	10 %	20 %	30 %	Bei	10 %	20 %	30 %
10°	1,0015	1,0024	1,0028	80°	1,0291	1,0274	1,0256
20	1,0038	1,0052	1,0058	90	1,0346	1,0315	1,0290
30	1,0068	1,0082	1,0089	100	1,0403	1,0357	1,0325
40	1,0102	1,0116	1,0121	101,6	1.0411	—	—
50	1,0142	1,0154	1,0154	106,2	—	1.0382	—
60	1,0188	1,0193	1,0188	115,6	—	—	1,0389
70	1,0238	1,0233	1,0221				

Zur Auflösung in Alk. genügt schon das doppelte Gewicht des letzteren.

Anwendungen. Der einzige regelmässige Verbrauch von $MgCl_2$ ist derjenige zum Schlichten der Fäden beim Herstellen baumwollener Gewebe, welche in Folge der Hygroskopicität des $MgCl_2$ dadurch eine gewisse Weichheit erlangen. Man verbraucht zu diesem Zweck in England jährlich etwa 6000 bis 8000 t. (Pfeifer 310).

Ferner wird $MgCl_2$ angewendet, um Holz und Gewebe schwer verbrennlich zu machen (statt der wolframsauren Salze).

Zur Conservirung von Eisenbahnschwellen.

Zum Reinigen und Scheiden der Rübenzuckersäfte, wobei einige unkrystallisirbare organische Substanzen und Karbonate niedergeschlagen werden.

Zu der Fabrikation von Chlorbaryum an Stelle des Chlorcalciums oder Manganchlorürs. Pfeiffer reduzirte Schwerspath in einem Flammofen mit Kohle und gab dann $MgCl_2$ zu, wodurch H_2S fortbrannte. (Pfeiffer 315).

Im Harz benutzt man $MgCl_2$ statt des Kochsalzes zur chlorirenden Röstung von Pyrit- und Kupferkiesabbränden.

Zur Fabrikation von Magnesiacement (Magnesiumoxychlorür), siehe Magnesia-Industrie.

Zur Fabrikation von HCl und Cl siehe Chlor-Industrie.

Weitere Angaben finden sich in Pfeiffer 310 f.

Wirthschaftliches und Statistisches. Bei täglicher Verarbeitung von 3000 t Rohsalz fallen rund 600 t wasserfreies Chlormagnesium, $MgCl_2$, in Form von Lauge ab, oder im Jahre etwa 186 000 t $MgCl_2$. A. Frank schätzte diese Menge für 1884 auf 200 000 t, B. Kosmann 1887 sogar auf 350 000 t (die Darstellung von Cl und HCl aus Chlormagnesium, Berlin 1891). Diese Chlormagnesiummengen fliessen grossentheils in Form von 28°iger Lauge in die Bode und mit dieser in die Saale ab.

Ueber den Einfluss dieser und anderer Salzzuflüsse auf den Salzgehalt des Wassers der Elbe, aus welcher die Stadt Magdeburg ihren Wasserbedarf entnimmt, vergl. man: B. Wackenroder 1876, A. Langbein 1876, Th. Pusch 1877, Kraut 1883, E. Pfeiffer **1887**. 316, J. König 1887 und die Denkschrift des Verfassers über die Verunreinigung der Gewässer, Berlin **1890**. 85.

Von diesen grossen Chlormagnesiummengen wird nur ein kleiner Theil in Form von $MgCl_2 + 6H_2O$ gewonnen, wie aus folgender Statistik ersichtlich ist:

Jahr	t	Werth in Mk.	Jahr	t	Werth in Mk.	Jahr	t	Werth in Mk.
1879	8 949	204 556	1885	11 994	137 792	1891	15 619	158 100
1880	11 210	230 800	1888	16 643	183 613	1892	14 386	203 000
1883	19 259	292 173	1889	16 728	176 700	1893	12 764	177 775
1884	12 458	144 391	1890	14 958	149 800			

Aus Deutschland wurde Chlormagnesium ausgeführt: 1891: 10 820 t, 1892: 8 022 t, meistens nach England, 1893: 14 356 t im Werthe von 574 000 Mk.

Aus dem Statistischen Jahrbuche für das Deutsche Reich **1892**. 17 ergibt sich folgende

Uebersicht der Stassfurter Industrie.

Durchschnittlich jährlich	Kalisalze gefördert		Aus wässeriger Lsg. gewonnen: Chlorkalium		Andere Salze [1]		Abraumsalze	
	Menge 1000 t	Werth 1000 Mk.	Menge 1000 t	Werth 1000 Mk.	Menge 1000 t	Werth 1000 Mk.	Einfuhr t	Ausfuhr t
1871/75	454.9	4 293						
1876/80	698.1	6 093	93,2	10 236	74,6	3 965		
1885	920.9	11 130	107,2	14 676	166,6	9 859		
1890	1274,9	16 505	137.0	17 735	187,7	10 763	2 375	112 090
1891	1371,2	18 795	129,5	17 129	201,2	12 072	2 644	156 900
1892	1351,1	17 953	124,0	16 426	184,2	10 510	2 010	115 994
1893	1526,1	20 639	137,2	17 305	175,3	9 120	1 061	212 289

Brom.

Vorkommen. Br kommt als $MgBr_2$ oder NaBr als Begleiter des $MgCl_2$ im Meerwasser und den daraus entstandenen Salzlagern vor. Das Meerwasser enthält nach Regnault, Boussingault und Berglund (B. **18**. 2888) auf je 100 g Cl 0,1 bis 0,3 g Br.

In geringeren Mengen kommt es in manchen Salzquellen vor, z. B. im Kreuznacher Wasser (Pfeiffer 319), und sammelt sich bei der Verarbeitung solcher Soolen in den Mutterlaugen an. Stark Br-haltige Mutterlaugen (mit etwa 0,3% Br) ergeben sich auch in den Salinen des Ohiobeckens und des Kanawha, besonders in Mason-City, Pomeroy und Parkersburg nördlich von der Mündung des Kanawha in den Ohio, sowie in den Alleghanies und zu Monongahela bei Pittsburg, endlich zu Syracuse (N. Y.).

Geschichtliches. Das Br wurde 1826 von Balard in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckt und erhielt seinen Namen nach dem griechischen Worte βρῶμος (Gestank).

Es wurde zunächst aus den Mutterlaugen der Meersalinen in Südfrankreich und auf der Insel Wangerooge dargestellt, später auch aus den Tangaschen (Kelp oder Varec), wobei es meist etwas J-haltig blieb, und auf den Salinen zu Kreuznach, Neusalzwerk bei Minden und Schönebeck. Seit 1846 wurde es in grösseren Mengen auf den Salinen zu Natrona und Tarentum am Alleghanygebirge gewonnen.

In Stassfurt begann Frank 1865 mit einer Produktion von 750 kg, die aber nach Pfeifer, 319, im Jahre 1867 bereits verzehnfacht war, wodurch die früheren Preise von 95 bis 40 Mk. für 1 kg auf 12 Mk. sanken. Seitdem ist die Produktion in Stassfurt und in Amerika sehr rasch gestiegen. Heute kostet 1 kg Br etwa 4 Mk.

Darstellung des Broms. Der Gehalt der Stassfurter Endlaugen von der Carnallitverarbeitung an Br schwankt nach Horn zwischen 0,15 und 0,35 %. Gewöhnlich aber enthalten dieselben 0,25 bis 0,29 % Br, entsprechend 0,287 bis 0,323 % $MgBr_2$ (s. S. 282), so dass 1 cbm Endlauge durchschnittlich 3,5 kg Br enthält.

Nach F. Göbel (Zeitschr. angew. Chem. **1891**. 189) enthält die Endlauge 30 % $MgCl_2$ und 0,29 bis 0,32 % Br.

Die älteren Methoden der Br-Darstellung sind ausführlich beschrieben in Hofmann's Ber. **1875**. 129 und in Pfeiffer, Kali-Industrie S. 321. Wir geben hier nur eine Beschreibung der kontinuirlichen Darstellungsweise nach Pfeiffer (S. 326) und Fischer (Handb. der chem. Techn. **1889**. 463). Dieselbe beruht darauf, dass das Br aus seinen Verbindungen durch Cl ausgetrieben wird (Fig. 60).

Die heisse, Br-haltige Chlormagnesiumlauge fliesst unter hydraulischem Verschluss in einem etwa 6 m hohen Thurm aus Sandsteinplatten, die nicht getheert sein dürfen, und begegnet hier einem aufsteigenden Cl-Strom. Der Thurm enthält im Innern unten einen Rost aus Sandstein, ist mit kleinen Thonkugeln gefüllt und trägt oben einen Vertheilungsapparat für die Lauge. Der letztere besteht aus einer Menge kurzer Rohrstücke, welche unterhalb der Thurmdecke in eine Vertheilungsplatte eingekittet sind. Die oberen Rohrenden sind, soweit sie vorstehen, mit einem seitlichen Schlitz versehen, durch welchen die Lauge in den Thurm fliesst, während gleichzeitig die Dämpfe ungehindert durch die Röhrchen aufsteigen.

---

[1]) Unter „Anderen Salzen" sind verstanden: Kaliumsulfat, Kaliummagnesiumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Aluminiumsulfat, Alaun und Chlormagnesium.

Durch die Einwirkung des Cl wird das Br in Freiheit gesetzt, bleibt aber in der Lauge gelöst und muss durch Kochen ausgetrieben werden. Man könnte dies bewirken, indem man mittelst eines Thonrohrs Wasserdampf in den untersten Theil des Thurmes einführte, um denselben nach Art einer gewöhnlichen Destillationskolonne arbeiten zu lassen. Nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Kommerzienraths Dr. G. Borsche vom 16. Januar 1893 zieht man es in Leopoldshall jedoch vor, das Kochen der Br-Lauge in einem besonderen Gefäss vorzunehmen.

Man stellt den Kocher der leichteren Zugänglichkeit wegen neben den Thurm, aber tiefer auf, etwa in den Boden versenkt. Derselbe

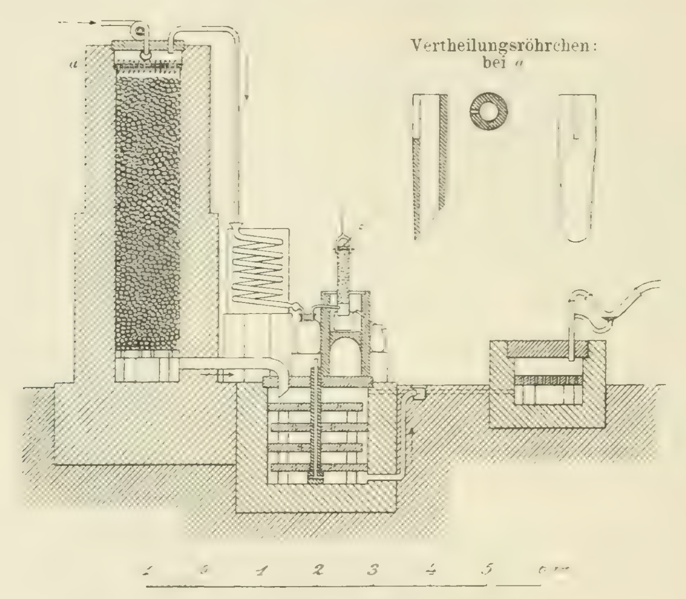


Fig. 60. Apparat zur kontinuirlichen Darstellung von Brom.

besteht aus einem geschlossenen Sandsteinkasten, welcher vier abwechselnd gelegte, horizontale, durchlöcherte Sandsteinplatten enthält.

Die Br-Lauge fliesst aus dem unteren Theile des Thurmes durch ein weites Thonrohr, welches gleichzeitig Dämpfe in entgegengesetzter Richtung durchgehen lässt, auf die oberste Platte des Kochers und von dieser im Zickzack bis nach unten. In das unterste Fach wird gespannter Wasserdampf eingeführt (Sandstein- oder Thonrohr), welcher die den Apparat bis über die oberste Platte füllende Lauge theils im Zickzack, theils durch die Löcher in den Sandsteinplatten von unten nach oben durchströmt und dadurch in beständigem Kochen erhält. Hierdurch wird das Br und etwa gelöstes Cl ausgetrieben, sammelt sich im oberen Theil des Kochers, vermischt sich hier mit dem aus Cl-Entwicklern zugeleiteten Cl-Gase und strömt durch das Verbindungsrohr in den Thurm.

Die erschöpfte Brühe fliesst aus dem untersten Fache des Kochers durch hydrostatischen Druck beständig in eine verdeckte Rinne ab.

Das erforderliche Cl-Gas wird aus MnO_2 und HCl in mehreren Cl-Entwicklern erzeugt, um einen möglichst gleichmässigen Cl-Strom zu erhalten, der ausserdem noch durch ein Wasserventil regulirt wird.

Die Br-Dämpfe durchstreichen den Thurm, treten oben aus und gelangen in eine thönerne Kühlschlange (z. B. von E. March Söhne in Charlottenburg, Fickentscher in Zwickau und Anderen). Das hierin kondensirte Br und Bromwasser wird in einer Glasflasche gesammelt, während die nicht kondensirten Dämpfe, welche hauptsächlich aus Chlorbrom bestehen, eine kleine Säule feucht gehaltener Eisen-Drehspähne durchstreichen. Einen andern Apparat zum Austreiben des Br aus der Lsg. beschreibt H. H. Dow (D.R.P. Nr. 65 054 v. 29. Sept. 1891), welcher dazu einen kalten Luftstrom benutzt.

Das Rohbrom und das darüber stehende Bromwasser wird nach Bedarf abgehebert.

Aus der Endlauge erhält man auf diese Weise etwa 0,25 % Rohbrom. Dasselbe enthält stets kleine Mengen Chlorbrom, welches man durch Schütteln mit Bromeisen oder Bromnatrium daraus entfernen kann. Im Grossen geschieht die Reinigung des Br durch Dest. in Glasretorten und Vorlagen, indem man das zuerst übergehende Chlorbrom besonders auffängt. Man kann das Cl jedoch auch in der Retorte zurückhalten, indem man dem Rohbrom die seinem Cl-Gehalt entsprechende Menge Fe-Drehspäne zusetzt. Der Destillirraum bedarf einer sehr kräftigen Ventilation.

Die Herstellungskosten von 1 kg Br betragen nach Pfeiffer S. 330 etwa 1,69 Mark, während es mit 2,5 bis 2,8 Mark für das Kilogramm in Glasflaschen verkauft wird.

Nach Göbel werden etwa zwei Drittel der Stassfurter Endlaugen auf diese Weise verarbeitet.

Der Vorschlag G. Nahnsen's (D.R.P. Nr. 53 395 v. 2. Okt. 1889; Ch. Ind. **1890**. 496), das Br elektrolytisch zu gewinnen, mag hier nur erwähnt werden. Ebenso das Verfahren von Dow (D.R.P. Nr. 65 054 v. 29. Sept. 1891, 12) zur Abscheidung von Br aus Flüssigkeiten.

Eigenschaften. Br, AG. 80, ist bei gewöhnlicher T. eine schwere, dunkelrothbraune Flüss., in dünnen Schichten hyazintroth durchscheinend, welche braunrothe Dämpfe ausstösst, die einen unangenehm durchdringenden, der chlorigen Säure ähnlichen Geruch besitzen. SG. nach Pierre und Quincke bei 0° 3,187, nach v. d. Plaats 3,1875, bei 20° 3,120. Es siedet nach Stas unter Normaldruck bei 63°. Das Br erstarrt nach Regnault bei −7,3°, nach Ramsay und Young bei −7,05° und geht bei −20° in eine krystallinische bleigraue, metallglänzende Masse über. (Ch. Z. Rep. **1886**. **47**).

Br bildet bei 0° mit H_2O ein krystallisirendes Hydrat $Br_2, 10H_2O$ mit 47 % Br, welches sich erst bei 15° zersetzt. 1 Thl. Br löst sich nach Dancer in 31 Thln. H_2O.

100 Thle. Bromwasser enthalten nach Dancer:

bei 5°	3,600 Thle. Br		bei 20°	3,208 Thle. Br
„ 10°	3,327 „		„ 25°	3,167 „
„ 15°	3,226 „		„ 30°	3,126 „

Lösungen von Br in H_2O haben nach Slessor folgende SG:

Br-Gehalt in 1000 Thln. Bromwasser:	SG.	Br-Gehalt in 1000 Thln. Bromwasser:	SG.
10,72 Thle.	1,00901	18,74 bis 19,06 Thle.	1,01491
11,68 „	1,00931	19,52 „ 20,09 „	1,01585
12,05 „	1,00995	20,89 „ 21,55 „	1,01807
12.31 „	1,01223	31,02 „ 31,69 „	1,02367

Ges. Bromwasser hat 1,02367 SG. Es zersetzt sich am Lichte unter Bildung von Bromwasserstoffsäure.

In Alk., Ae. und Schwefelkohlenstoff ist Br leichter lösl. als in H_2O. Die Lsg. im letzteren ist braungelb. Noch leichter lösl. ist es in Lsgn. von Bromwasserstoff, Bromkalium oder HCl (in letzterer bis zu 13%). H_2SO_4 von 1,795 SG. löst nur Spuren von Br auf und kann deshalb zum Bedecken desselben benutzt werden.

Br-Dampf verbindet sich mit P. As. Antimon und Sn unter Feuererscheinung. Die Verwandtschaft des Br zum H ist so gross, dass es organische Substanzen zersetzt. Freies Br färbt Stärkekleister braun (Pfeiffer 318).

Anwendungen. Als Oxydationsmittel an Stelle des Cl in vielen chemischen Operationen, z. B. zur Ueberführung von Manganoxydul in Mangansuperoxyd, von Kaliummanganat in Permanganat: $2KMnO_4 + Br_2 = 2KMnO_4 + 2KBr$. Zur Darstellung von Ferricyankalium aus gelbem Blutlaugensalz: $2K_4Fe(CN)_6 + Br_2 = K_6Fe_2(CN)_{12} + 2KBr$.

Zinnober, Zinkblende, Kupferkies und Chromeisenstein werden durch Bromwasser zersetzt und theilweise gelöst.

Zum Auflösen von Au und zur Trennung desselben von Pt und Ag.

In der Farbenindustrie seit 1874 zur Fabrikation des Eosins (Tetrabromfluoresceïn), früher auch zur Darstellung von Hofmann's Blau, des künstlichen Alizarins und anderer Farbstoffe. Auch zur Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure für die Fuchsinschmelze.

Ferner wird Br als Desinfektionsmittel gebraucht. Nach Wernich genügen 4 g Br. um 1 cbm Rauminhalt vollkommen zu desinficiren. Frank hat das Br zu diesem Zwecke mittelst Kieselguhrs in feste Form gebracht (Bromum solidificatum). Ausführlicheres in Pfeiffer 332.

Die grösste Menge Br dient zur Fabrikation der Br-Salze und sonstiger Br-Verbindungen.

Bromeisen.

Das Bromeisen wird in Form einer Lsg. erhalten, indem man, wie beschrieben, die nicht kondensirten Br-Dämpfe über feucht gehaltene Fe-Drehspähne leitet. Um es völlig Cl-frei darzustellen, benutzt man Cl-freie Br-Dämpfe.

Das Eisenbromür $FeBr_2$ kryst. mit $6H_2O$ und enthält dann 49,38% Br, im H_2O-freien Zustande 74,07%. In Lsg. löst es noch mehr Br auf, indem es in Eisenbromürbromid Fe_3Br_8 mit 79,2% Br übergeht. Die Lsg. des letzteren wird bis zu breiiger Konsistenz eingedampft und in Formen gebracht, in denen sie erstarrt.

Das Eisenbromürbromid bildet eine braunschwarze krystallinische Masse von 65 bis 70% Br-Gehalt, 0,2 bis 0,4% Cl als Eisenchlorid, 17% Fe und 12 bis 15% H_2O, welche nach ihrem Br-Gehalte bezahlt wird.

Das Eisenbromürbromid wird dargestellt, weil das flüss. Br nicht überall zur Versendung angenommen wird. Es dient hauptsächlich zur Fabrikation des Bromkaliums.

Bromkalium.

Das Bromkalium wird nach der Methode von Frederking dargestellt, indem man in eine konz. kochende Pottaschelsg. Eisenbromürbromid in kleinen Mengen einträgt, bis die Mischung gegen Lackmus neutral geworden ist oder nur noch ganz geringe Alkalinität besitzt. Auf 100 Thle. Bromeisen mit 65 bis 70% Br braucht man 56,2 bis

60,5 Thle. Kaliumkarbonat. Man lässt die Mischung in einem gusseisernen Kessel über freiem Feuer oder durch einströmenden Dampf einige Zeit kochen, um den Fe-Niederschlag dichter zu machen. Derselbe wird durch eine Filterpresse von der Bromkaliumlsg. geschieden. Die letztere wird zur Trockne eingedampft und dann mit dem ein- bis anderthalbfachen Gewicht H_2O gelöst. Dadurch erhält man eine sehr reine Bromkaliumlsg., während das in der Potasche enthalten gewesene Kaliumsulfat und geringe Mengen sonstiger Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben.

Die reine Bromkaliumlsg. wird in Schalen aus Porzellan oder Steingut eingedampft, und zwar bis zur Dichte von 50° Bé. unter Kochen, dann, um grosse und harte Kryst. zu erhalten, ganz langsam in überdeckten Schalen.

Das fertige Produkt enthält höchstens 2 % Chlorkalium und 0,1 % Kaliumkarbonat als Verunreinigungen, und wird mit 3 bis 3,50 Mark für 1 kg verkauft. Nach Helbing (Soc. Ch. Ind. **1892**. 705) enthält das englische Bromkalium nur 0,13 % KCl, doch kommt jetzt auch minder reines im Handel vor, welches 4,52 bis 5,96 % KCl enthält.

Die Prüfung des Bromkalium auf Cl erfolgt am sichersten, indem man den mit $AgNO_3$ erhaltenen Niederschlag wägt, und im geschmolzenen Zustande im Cl-Strom in AgCl überführt. Die Gewichtsdifferenz multiplizirt mit 1,796 gibt die Menge des durch Cl ersetzten Br an.

Nach Lund (Fr. **24**. 184) wird das Br aus seinen Verbindungen durch Kaliumbisulfat und Kaliumpermanganat frei gemacht und kann dann durch einen kalten Luftstrom ausgetrieben werden.

Das Stassfurter Br und die daraus dargestellten Salze sind jodfrei. Hat man auf J Rücksicht zu nehmen, so kann man die Methode von E. Hart (Fr. **24**. 182) benutzen. Andere Methoden hat G. v. Knorre in der Ch. Ind. **1893**. 28 zusammengestellt.

Wegen der Prüfung auf anderweitige Verunreinigungen sei auf Pfeiffer 340 verwiesen.

Eigenschaften. KBr enthält 32,85 % K und 67,15 % Br. Es kryst. in farblosen Würfeln von stechend salzigem Geschmack. SG. 2,415 bis 2,690. Schmilzt bei etwa 700°, nach V. Meyer und Riddle (B. 1893. **26**. 2443) bei 715°, erstarrt bei 685°. In H_2O löst es sich unter T.-Erniedrigung leicht auf. Der Sied. der ges. Lsg. liegt bei 112°.

Nach Kremers (P. A. **97**. 1, 5) zeigt es folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Bei	100 Thle. H_2O lösen Thle.	1 Thl. KBr erfordert H_2O Thle.	%-Gehalt der Lsg.	Relative Löslichkeit, diejenige des KCl = 1 gesetzt
0°	53,48	1,87	34,84	1,88
20	64,60	1,55	39,35	1,86
40	74,62	1,34	42,74	1,86
60	84,74	1,18	45,87	1,86
80	93,46	1,07	48,31	1,83
100	102,02	0,98	50,50	1,81

Die SG. wässeriger Bromkaliumlsgn. sind nach Kremers bei 19,5°:

KBr %	SG.	KBr %	SG.	KBr %	SG.
5	1,037	20	1,159	35	1,309
10	1,075	25	1,207	40	1,366
15	1,116	30	1,256	45	1,430

Bei gewöhnlicher T. löst sich nach Hager 1 Thl. Bromkalium in 180 Thln. Alk. von 90%.

Das Bromkalium übt, eingenommen, eine starke, nervenberuhigende Wirkung aus, während Jodkalium eine erregende und vertheilende Wirkung hervorbringt.

Anwendungen des Bromkaliums. Bis 1866 wurde es hauptsächlich in der Photographie benutzt, seitdem ist aber seine Anwendung zu medizinischen Zwecken wichtiger geworden. Es bildet, wenn man nicht von Br selbst oder Bromeisen ausgehen will, das Rohmaterial zur Darstellung aller übrigen Br-Verbindungen. Von diesen kommen hauptsächlich vor: Bromnatrium, Bromammonium, Bromcadmium, unterbromigsaures Alkali, Kaliumbromat, Bromwasserstoffsäure, Brommethyl, Bromäthyl, Bromamyl.

Wirthschaftliches und Statistisches über Brom und Bromsalze. In Deutschland wurden folgende Mengen Br gewonnen (E. Pfeiffer 349, Ch. Ind. **1892**. 423):

Jahr	Menge kg	Preis von 1 kg Mk.	Jahr	Menge kg	Preis von 1 kg Mk.
1865	750	95 bis 90	1890	354 175	—
1873	20 000	2,40	1891	506 373	—
1879	50 000	2,30	1892	400 000	2,75
1885	400 000	2,60 bis 2,80	1893	400 000	3,50 bis 4

Die Einfuhr von Br und Br-Salzen in das Deutsche Reich war folgende:

Jahr	Brom		Bromsalze	
	kg	Mk.	kg	Mk.
1885	1 400	4 000	6 100	17 000
1890	5 100	17 000	30 000	8 000
1891	2 600	8 000	7 900	20 000
1892	1 400	3 850	10 000	23 000
1893			900	3 000

Die Ausfuhr von Br und Br-Salzen aus dem Deutschen Reiche war folgende:

Jahr	Brom		Bromkalium, Bromnatrium, Bromeisen	
	kg	Mk.	kg	Mk.
1885	58 600	155 000	133 300	427 000
1890	78 000	254 000	184 200	589 000
1891	138 300	449 000	241 100	675 000
1892	127 100	349 525	188 800	472 000
1893	43 000	140 000	179 800	557 000

Die Ausfuhr ging hauptsächlich nach Frankreich und England.

Ausser in Deutschland wird Br in nennenswerther Menge nur noch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gewonnen. Nach den amtlichen Veröffentlichungen über „Mineral Produce of the U. S. A.“, dem Census Bulletin Nr. 166 v. 23. Februar 1892, den Engineering und Mining Journ., Januar 1892 und R. Rothwell, The Mineral Industry, New-York **1893**. 8, 48; **1894**. 78 wurden folgende Mengen Br gewonnen:

Jahr	lbs	kg	Dollars	Jahr	lbs	kg	Dollars
1867		5 000		1890	387 847	176 000	104 719
1870		62 000		1891	368 786	167 000	73 757
1873		88 000		1892	379 480	172 000	64 512
1880	404 690	184 000	114 752	1893	348 399	158 000	87 100
1885	320 000	145 000	92 800				

1 lb = 0,4536 kg; 1 Dollar = 4,20 Mk.; 1 Mk. = 0,238 Dollar.

Diese Br-Mengen wurden hauptsächlich in Ohio und West-Virginia, in letzterer Zeit auch in Pennsylvanien und Michigan gewonnen. Die Preise stellten sich für deutsches Br auf 0,175 Dollar, für inländisches auf 0,32 Dollar für das Pfund, und auf 0,215 Dollar für das Pfund Bromkalium.

Jurisch.

Salpeter.

Geschichtliches. Die Alten scheinen den Salpeter nicht gekannt zu haben. Was sie Nitrum nannten, war wahrscheinlich eine Efflorescenz von Natriumkarbonat. Die Chinesen haben den Salpeter vielleicht schon zu Anfang unserer Zeitrechnung gekannt (J. Upmann, Das Schiesspulver, **1874**. 2). Erst Geber und Marcus Graecus beschrieben zu Anfang des 8. Jahrh. einen Körper, den sie Sal petrae nannten, welcher unserem heutigen Salpeter entspricht. Raymund v. Lullius (13. Jahrh.) nannte denselben Körper Sal nitri, und Agricola (16. Jahrh.) Halinitrum. Seitdem hat man die Bezeichnung „Salpeter" wesentlich für Kaliumnitrat beibehalten, während man das Natriumnitrat Chilisalpeter oder in England „Nitre" nennt.

Natriumnitrat.

Vorkommen und Bildung. Das Natriumnitrat, auch Natronsalpeter, Perusalpeter, Chilisalpeter genannt, findet sich in grösster Menge an der regenlosen Westküste Südamerikas zwischen 19° und 25° südlicher Breite, besonders zwischen den Hafenstädten Iquique und Autofogasta. Man vergleiche die Karte in Frémy's Encycl. 5. 295. Eine andere Karte findet sich nach L. Darapsky in der Ch. Z. **11**. 752; Soc. Ch. Ind. **1887**. 545. Hier finden sich die 1821 von Mariano de Rivero zuerst beschriebenen[1] Salpeterlager am Ostabhange eines etwa 1700 m hohen Küstenzuges von Granit-, Porphyr- und Trachytbergen, auf einer etwa 1000 m über dem Meere liegenden Hochebene, der Pampa Tamarugal und der Pampa negra, welche sich bis an den Fuss der Anden hinzieht. Der nördliche Theil dieser Salpeterhochebene liegt in der Provinz Tarapaca, der südliche in der Wüste Atacama. Diese Landstriche gehörten früher zu Peru und Bolivia, seit 1884 aber zu Chile.

Wegen genauerer Beschreibung dieser Salpeterlager vergleiche man J. Upmann in Bolley-Birnbaum (Chem. Techn. 1874. 6); Billinghurst und Darapsky (Ch. Z. 1887. **11**. 752); Walker (Soc. Ch. Ind. **1890**. 664); Aikman (ib. **1892**. 347).

Ein anderes bedeutendes Lager von Natronsalpeter ist kürzlich im Transkaspischen Gebiete, namentlich bei Schor-Kala, aufgefunden, wo die Salpetererde an den reichsten Stellen bis zu 77 % Natriumnitrat enthält (E. Davidsohn, B. H. Z. **1892**. 127); Z. ang. Ch. **1892**. 279). Nach Sickenberger und Floyer soll auch in Oberägypten Salpetererde, dort Tafla genannt, vorkommen und als Dünger verwendet werden.

Für die Bildung der Salpeterlager in Chile nimmt man jetzt die Erklärungen von Nöllner und Langbein an (W. J. **1868**. 290; **1871**. 300; **1872**. 290; **1879**. 390; D. **232**; Frémy, Encyclop. 5. 297): Der Boden, welcher jetzt die salpeterführende Schicht trägt, lag einst in Meereshöhe, so dass sich grosse Mengen Seepflanzen auf ihm ansammeln konnten (Lyell, Principles of Geology; Darwin.

---

[1]) Nach H. Polakowsky, Der Chilisalpeter, **1893**. 72, hat aber bereits 1809 Haenke angegeben, wie die Caliche zu verarbeiten sei. 1810 fabrizirte man danach schon Salpeter; 1822 wurden 1044 t Salpeter exportirt. Nach dem Soc. Ch. Ind. **1890**. 664 begann die Ausbeutung der Salpeterlager im Jahre 1813. Die grosse Entwickelung der Industrie datirt aber erst von 1852.

Voyage of a naturalist). Die Fäulniss derselben nahm beim Heben dieser regenlosen Küste einen solchen Verlauf, dass die NH_3-Salze zum grossen Theil in Nitrate übergingen. Die sogen. Salpetergährung erreicht nach E. Pfeiffer (Kaliindustrie S. 472) das Maximum ihrer Intensivität bei 37°, also bei einer T., die in jenen Küstenstrichen oft vorhanden ist. Für diese Theorie spricht auch das Vorkommen von Ablagerungen von Meersalz und von Calciumborat und Boronatroncalcit, der geringe Kaligehalt des Chilisalpeters, welcher demjenigen der Seepflanzen entspricht, und endlich der beständige J-Gehalt des Chilisalpeters (G. Bischof, Geologie).

Gewinnung des Natronsalpeters in Chile. Der Salpeter findet sich in Chile in Form eines Salzgemisches, Caliche, in etwa 1 m dicken Lagern (von 0,2 bis 5 m wechselnd), welche gewöhnlich von einer sandigen oder thonigen Schicht, und unmittelbar von einer stark kochsalzhaltigen Schicht, Costra, bedeckt sind, und welche meistens auf Kochsalz aufliegen. Die Costra hat eine Stärke von 0,1 bis 1,5 m und enthält mitunter auch Phosphate oder Guano. Nach Billinghurst (Ch. Z. 1887. **11.** 752) erstrecken sich 1885 die salpeterhaltigen Schichten in Tarapaca über 21 212 Estacas (1 Estaca = 2,8 ha), und stellen einen Vorrath von 1980 Millionen spanischen Centnern (zu 46 kg) vor. (Bis 1885 sind im Ganzen 2743 Estacas Salpeterboden in Tarapaca erschöpft worden, aus welchen man 5 860 000 t Salpeter gewonnen hat.)

Hier mögen einige Analysen von Caliche und Costra nach Machattie (Ch. N. 1875, **31.** 263), Blake und V. L'Olivier (C. r. 26. Oct. 1875, A. ch. [5] 7. 280) folgen:

Bestandtheile	Caliche					Costra von Toco
	beste weisse	gute	braune	von Toco	von Toco	
Natriumnitrat	70,62	64,98	60,97	51,50	49,05	18,60
Natriumjodat	1,90	0,63 (Natriumjodat und Jodnatrium)	0,73	—	—	—
Jodnatrium	—		—	Spur	Spur	—
Chlornatrium	22,39	28,69	16,85	22,08	29,95	33,80
Natriumsulfat	1,80	3,00	4,56	8,99	9,02	16,64
Chlorkalium	—	—	—	8,55	4,57	2,44
Chlormagnesium	—	—	—	0,43	1,27	1,62
Magnesiumsulfat	0,51	—	5,88	—	—	—
Calciumsulfat	0,87	—	1,31	—	—	—
Calciumkarbonat	—	—	—	0,12	0,15	0,09
Kieselsäure u. Eisenoxyd	—	2,60 (Kieselsäure u. Eisenoxyd und Unlösliches)	—	0,90	2,80	3,00
Unlösliches	0,92		4,06	6,00	3,18	20,10
Wasser	0,99	—	5,64	—	—	—
	100,00	99,90	100,00	98,57	99,99	96,29
Analytiker	Machattie	Blake	Machattie	L'Olivier		

G. Lunge hält die Analysen von Machattie für verdächtig, da sie einen sehr hohen J-Gehalt, aber keinen Kaligehalt zeigen.

Die weisse Caliche enthält mitunter dünne Schichten von fast ganz reinem, krystallisirtem Natriumnitrat.

Die braune Caliche kommt in kompakten Massen vor (40 bis 45%), geht aber in mannigfachen Abänderungen in Salpetererde über (20 bis 30%), welche an vielen Stellen noch gar nicht ausgebeutet wird.

Im Auftrage der chilenischen Regierung hat Villanueva folgende Analysen von Caliche ausgeführt:

Bestandtheile	Zwischen Taltal und Paposa		Vom Lager etwa 100 km von Taltal				Lager von Aguas Blancas				Reinste Ader
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
Natriumnitrat . . .	47,2	10,1	32.3	29.4	26.8	21,1	15,6	13,0	10,0	5,0	95,04
Chlornatrium . . .	7,4	8,7	Spur	Spur	2.6	25,3	35,5	34,6	35,5	8,0	0,17
Natriumsulfat und geb. Wasser . .	26.7	28,2	21,0	47,6	55,6	53,3	21,7	48,2	22,5	74.0	3.94
Natriumjodat . . .	—	—	—	—	0,22	—	—	0,43	0,58	—	0,014
Unlösliches	18.7	53,0	41,7	23,0	14,8	0,3	27,2	3,7	31,4	9,0	0,21
	100.0	100.0	95,0	100.0	100.02	100,0	100,0	99.93	99,98	96,0	99,374

Das Lager a b ist etwa 0,5 m stark und besteht aus dunkelbrauner Caliche mit durchschnittlich 32% Natriumnitrat. Das Lager c d e f enthält Nitroglauberit, $Na_2SO_4 + 3NaNO_3 + 3H_2O$. Das Lager g h i k ist etwas über 1 m mächtig und enthält Thenardit, Na_2SO_4.

Eine gute Caliche soll nach **Polakowsky** enthalten:

$NaNO_3$	50 %
NaCl	26 „
Na_2SO_4	6 „
$MgSO_4$	3 „
Unlösl. und H_2O	15 „

An den Stellen, an welchen die Caliche reich genug ist, und H_2O und Kohle beschafft werden kann, wird dieselbe bergmännisch gewonnen. Die Caliche wird abgesprengt, durch Handscheidung von der Costra und dem Liegenden getrennt, und durch einen Auslauge- oder Löseprozess auf Salpeter verarbeitet. Dies geschieht in den Calicheras und Salinas.

Der **Auslaugeprozess** beruht auf der Thatsache, dass das $NaNO_3$ in heissem H_2O sehr viel leichter lösl. ist, als in kaltem, während die Löslichkeit des NaCl mit der T. nur sehr wenig zunimmt.

Nach **Maumené** braucht man, um 1 kg $NaNO_3$ aufzulösen, folgende Mengen H_2O:

Bei	H_2O kg	Bei	H_2O kg	Bei	H_2O kg	Bei	H_2O kg
0°	1,41	40°	0,917	80°	0,650	119,4°	0.468
10	1,273	50	0,833	90	0,604	122	—
20	1,137	60	0,763	100	—		
30	1,018	70	0.703	110	—		

Diese Löslichkeit wird aber durch die Gegenwart von Kochsalz etwas beeinträchtigt, derart, dass z. B. nach **Anthon** 100 Thle. H_2O von 20°, denen man 25 Thle. NaCl zugefügt hat, statt der 88 Thle. nur 52,8 Thle. $NaNO_3$ auflösen.

Zum Auslaugen der Caliche waren und sind dreierlei Apparate in Gebrauch:

1. Offene Pfannen aus Schmiedeisen, **Paradas**, welche durch Unterfeuer geheizt werden. Je zwei Pfannen von etwa 2 m Durch-

messer haben eine Feuerung. Man wendet englische Steinkohle oder Braunkohle aus Chile an. Man bringt darin Brunnenwasser oder Waschlauge zum Sieden und trägt die gröblich zerkleinerte Caliche ein. Die nach Abschäumen und Klären erhaltene ges. Lauge ergibt in hölzernen Krystallisirgefässen 40 % Rohsalpeter und 60 % Mutterlauge. Die letztere wird aber bei mehrmaligem Gebrauch sauer und greift das Eisen an. Auch verbrauchen die Paradas viel Brennmaterial.

2. Aufrechtstehende Cylinder, welche geheizt werden, indem man Dampf einströmen lässt, Maquinas. Dieselben sind 8 bis 10 m hoch und haben 4 bis 5 m Durchmesser. Jede Maquina liefert in 24 Stunden 1000 bis 3000 spanische Centner Rohsalpeter. Die Krystallisation der geklärten Auflösung geschieht in schmiedeisernen Kästen von 4 bis 5 m Seitenlänge und 0,5 m Tiefe, und dauert 3 bis 4 Tage.

Während der Auflösung der Caliche entweichen mit dem Wasserdampf auch beträchtliche Mengen J, was man durch Zusatz von Soda verhindern könnte.

3. Lösekästen mit Dampfrohrheizung, welche von den deutschen und englischen Gesellschaften eingeführt worden sind. Diese Kästen sind 11 m lang, 1,85 m breit und 1,85 m hoch, und enthielten früher Dampfschlangen, jetzt einfach vertikale Dampfrohre, welche durch 7 bis 10 horizontale Röhrchen von 76 mm Durchmesser verbunden sind. Der kondensirte Dampf wird in die Dampfkessel zurückgeleitet.

Die Kästen werden mit H_2O, Mutterlauge und Waschlauge beschickt und, wenn dieselbe bis zum Kochen erhitzt ist, werden sechs etwa 4000 kg Caliche fassende Kippwagen aus durchlochtem Eisenblech auf Schienen hineingesenkt, so dass der Löserückstand in den Wagen verbleibt. Um die Auflösung durch Vermischung zu beschleunigen, wird unter jedem Wagen mittelst eines Körting'schen Injectors Dampf und vorgewärmte Luft eingeblasen.

Dieser Apparat arbeitet ökonomischer als die vorher genannten. Er liefert stärkere und reinere Laugen. Ausführlicheres in Frémy's Encycl. 5. 301.

Um 1 t Salpeter zu gewinnen, hat man durchschnittlich 3 t Salpetererde zu verarbeiten.

Der Löserückstand enthält noch 15 bis 35 % $NaNO_3$. Derselbe wird mit H_2O ausgezogen und liefert dadurch eine schwache Lauge, welche zur nächsten Operation benutzt wird. Die Mutterlauge kann nicht sehr oft wieder zum Lösen verwendet werden, weil sich die Unreinigkeiten in ihr ansammeln und sie eine saure Reaktion annimmt. Solche Mutterlauge enthielt nach Reichardt:

Natriumnitrat	23,30 %
Chlornatrium	8,59 „
Natriumjodat	0,44 „
Magnesiumsulfat	2,21 „
Chlormagnesium	1,12 „
Gebundenes Wasser	6,93 „
Lösungswasser	57,41 „
	100,00 %

Machattie fand als Mittel aus fünf Analysen in der letzten Mutterlauge einen J-Gehalt von 0,56 %, entsprechend 0,873 % Natrium-

jodat. Durch zeitigen Sodazusatz liesse sich derselbe ohne Zweifel erhöhen. Diese letzte Mutterlauge wird auf J verarbeitet.

Der Rohsalpeter wird durch Abtropfenlassen von der Mutterlauge getrennt, und auf Darren an freier Luft getrocknet. Er bleibt aber immer etwas feucht, weil er Chlorcalcium und Chlormagnesium und vielleicht auch Calcium- und Magnesiumnitrat enthält. Sein Aussehen ist schmutzig, röthlichgrau, durch seinen Gehalt an bituminöser Substanz und Eisenoxyd. Er kryst. in würfelähnlichen Rhomboëdern und wird daher auch mitunter kubischer Salpeter genannt.

Sorel hat in Frémy's Encycl. 5. 302 folgende Analysen von Rohsalpeter zusammengestellt:

	Wagner 1869	Hofstetter	Verfasser 1875	Lecanu	Wittstein
Natriumnitrat	94,03	94.29	95,320	96,70	99,63
Natriumnitrit	0,31	—	—	—	—
Kaliumnitrat	—	0.43	—	—	—
Magnesiumnitrat	—	0.85	—	—	—
Calciumnitrat	—	—	—	Spur	Spur
Chlornatrium	1,52	1.99	2,305	1,30	0,37
Chlorkalium	0,64	—	—	—	—
Chlormagnesium	0,93	—	—	—	—
Natriumsulfat	0,92	—	0,036	—	—
Kaliumsulfat	—	0.24	—	Spur	—
Natriumjodat	0,29	—		—	—
Borsäure	Spur	—	—	—	—
Unlösliches	—	0.21	0,100	—	—
Wassergehalt	1,36	1,99	2.110	2,00	-
	100,00	100,00	99,871	100,00	100,00

Hofstetter, Ann. Ch. Pharm. **45**. 340; Lecanu, J. de Pharm. **18**. 102.

Verf. hat in seinem Handbuche der Schwefelsäurefabrikation (1893 S. 357) noch mehrere andere Salpeteranalysen angeführt; viele weitere Analysen haben J. Macadam (Soc. Ch. Ind. **1888**. 96) und Alberti und Hempel (Z. angew. Chem. **1892**. 102) mitgetheilt.

H. Beckurts (A. P. 1886. **224**. 333; Fischer's Jahresber. **1886**. 305) fand in allen Mustern des im Handel vorkommenden Chilisalpeters kleine Mengen Chlorat und Perchlorat, was sich durch das Auftreten von freiem J während des Lösens der Caliche erklärt. Der Gehalt an KNO_3 kann bis auf 8 % steigen (Lunge, Ch. Ind. **1886**. 370).

Der gegenwärtig nach Europa kommende hochprozentige Chilisalpeter enthält nach G. Lunge (Sulphuric Acid **1891**. 78) durchschnittlich folgende Mengen:

Natriumnitrat (mit Kaliumnitrat, Nitrit u. Jodat)	96 %
Chloride (als NaCl berechnet)	0,5 „
Sulfate (als Na_2SO_4 berechnet)	0,75 „
Feuchtigkeit	2,75 „

Der gewöhnliche Chilisalpeter zu Düngzwecken enthält 95 bis 95.5 % $NaNO_3$ und 1 bis 2 % NaCl.

Die Reinigung des Rohsalpeters für bestimmte Zwecke geschieht durch Umkrystallisiren. Der gereinigte Chilisalpeter

enthält ausser Natriumnitrat nur noch H_2O. In einer süddeutschen Fabrik wurde 1881 der H_2O-Gehalt wie folgt gefunden:

Chilisalpeter, roh:	Chilisalpeter, raffinirt:
1,6 % H_2O	2,6 % H_2O
1,4 „ „	2,6 „ „

Untersuchung: Die älteren Methoden der Salpeterprüfung sind von A. Geyger (Hofmann's Ber. **1875**. 211) aufgezählt worden. Die neueren Methoden sind ausführlich beschrieben worden in Kubel-Tiemann-Gärtner's Untersuchung des Wassers **1889**. 167 ff. Gegenwärtig werden am häufigsten wohl folgende Methoden angewendet:

1. Glühen mit Salmiak. Man bestimmt zunächst die Feuchtigkeit, das $NaCl, Na_2SO_4$ und Unlösliche. Diese Körper bilden zusammen die „Refraktion“. Nach dem Glühen mit Salmiak verbleibt ein Rückstand, der wesentlich aus NaCl besteht. Aus demselben berechnet man unter Berücksichtigung der Refraktion den Gehalt an $NaNO_3$. Diese Methode ist nicht sehr genau (vergl. Lunge, Ch. Ind. **1886**. 369).

2. Nitrometer. 0,35 bis 0,40 g in höchst konz. Lsg. werden mit konz. H_2SO_4 und Hg geschüttelt, wodurch die HNO_3 zu Stickoxydgas reduzirt wird, dessen Vol. man misst. Diese Methode ist namentlich von G. Lunge ausgebildet worden (vergl. dessen Sulphuric acid **1891**. 78 und Taschenbuch **1892**. 197).

3. Methode von Pelouze (J. pr. **40**. 324). Man behandelt 1 g Salpeter mit einer überschüssigen Menge Eisenoxydulsalz am besten in schwefelsaurer Lsg und titrirt den Ueberschuss mit Chamäleon zurück. Diese Methode hat mancherlei Mängel (Upmann, Schiesspulver **1874**. 18; Lunge, Sodanid. I. 49; Ch. Ind. **1891**. 138).

4. Methode von C. Ulsch (Chem. Centralbl. 1890. **2**. 926; Ch. Ind. **1891**. 138, 367; Z. angew. Chem. **1891**. 663). HNO_3 wird in saurer Lsg. durch Eisenschwamm zu NH_3 reduzirt. Man bestimmt dann entweder das NH_3 durch Dest. mit Natronlauge, oder man misst das Vol. des entwickelten H. (Ch. Ind. **1892**. 89, 91, 416).

Zur Kritik einiger dieser Untersuchungsmethoden mögen folgende Analysen von Lunge und König (Ch. Ind. **1886**. 370) dienen. A ist das Mittel der Analysen dreier Muster derselben Sendung, B die Analyse einer anderen Sendung:

	A	B
Natriumnitrat	88,993	88,10
Kaliumnitrat	7,667	8,28
Chlornatrium	0,497	0,71
Natriumsulfat	0,200	0,25
Unlösliches	0,140	0,14
Wassergehalt	2,093	2,19
	99,590	99,67
Das Kaliumnitrat entspricht Natriumnitrat	6,460	6,96
Mit Nitrometer Natriumnitrat gefunden	95,453	95,06
Summe der Nitrate	96,660	96,38
Aus der Refraktion durch Differenz gefunden	97,070	96,71

Eine sehr eingehende Kritik der verschiedenen Methoden haben auch Alberti und Hempel (Z. angew. Chemie **1892**. 101) angestellt und dabei viele Beleganalysen mitgetheilt. Der Gehalt des Chilisalpeters an KNO_3 wechselte von 4,66 bis zu 7,21 %. Sie fanden die Methoden von Lunge, Schloesing-Grandeau und von Ulsch ziemlich gleich gut.

Die vollständige Analyse des Chilisalpeters erfolgt nach den gewöhnlichen analytischen Methoden.

Eigenschaften. Das reine $NaNO_3$, MG. = 85, enthält: 36,47 % Na_2O, 63,53 % N_2O_5.

Es kryst. in grossen, farblosen, durchsichtigen Rhomboëdern, welche mit Würfeln verwechselt worden sind. SG. 2,09 bis 2,39, nach Billinghurst 2,2, gewöhnlich zu 2,226 angenommen. Schmilzt bei 316 bis 319° (Carnelley, J. Ch.

Soc. 1878. 2. 277). In der Rothglut zersetzt es sich in Nitrit und O. Es hat einen kühlenden, schwach salzig-bitteren Geschmack und löst sich in H_2O unter beträchtlicher T.-Erniedrigung leicht auf.

1 Thl. Natriumnitrat erfordert zur Lsg.

bei:	nach Marx:	nach Kopp:
— 6°	1,58 Thle. H_2O	—
0°	1,25 „ „	—
18,5°	—	1,14 Thle. H_2O
119°	0,46 „ „	—

oder 100 Thle. H_2O lösen nach Poggiale:

Bei	Thle. $NaNO_3$	Bei	Thle. $NaNO_3$	Bei	Thle. $NaNO_3$
—6°	68,80	30°	95,37	80°	140,72
0	79,75	40	102,31	90	153,63
10	84,30	50	111,13	100	168,20
16	87,63	60	119,94	120	225,30
20	89,55	70	129,63		

Die letzte Bestimmung ist nach Griffiths. Die ges. Lsg. siedet bei 122°. Durch Gegenwart von NaCl wird diese Löslichkeit bedeutend verringert. Lunge theilt (Sulphuric acid **1891**. 74) folgende Tabelle mit über

SG. von Natriumnitratlsgn. bei 20° nach Gerlach.

Thle. $NaNO_3$ in 100 Thln. H_2O	SG.	Thle. $NaNO_3$ in 100 Thln. H_2O	SG.	Thle. $NaNO_3$ in 100 Thln. H_2O	SG.
1	1,0065	18	1,1260	35	1,2679
2	1,0131	19	1,1338	36	1,2770
3	1,0197	20	1,1418	37	1,2863
4	1,0264	21	1,1498	38	1,2958
5	1,0332	22	1,1578	39	1,3055
6	1,0399	23	1,1659	40	1,3155
7	1,0468	24	1,1740	41	1,3255
8	1,0537	25	1,1822	42	1,3355
9	1,0606	26	1,1904	43	1,3456
10	1,0676	27	1,1987	44	1,3557
11	1,0746	28	1,2070	45	1,3659
12	1,0817	29	1,2154	46	1,3761
13	1,0889	30	1,2239	47	1,3864
14	1,0962	31	1,2325	48	1,3968
15	1,1035	32	1,2412	49	1,4074
16	1,1109	33	1,2500	50	1,4180
17	1,1184	34	1,2589		

Anwendung. Die wichtigste Anwendung ist diejenige zur Fabrikation der H_2SO_4; ferner wird $NaNO_3$ gebraucht zur Darstellung von HNO_3, zur Fabrikation des Kalisalpeters, des Natriumarsenats, der chemischen Glühkohle (aus Holzkohlenpulver, Salpeter und einem Bindemittel), welche zum Heizen der Wagen verwendet wird; zum Reinigen des Aetznatrons; zur Bereitung von Bleioxychlorür (als Bleiweissersatz); bei der Bereitung von Mennige; zur Fabrikation von Cl (z. B. in den Verfahrungsweisen von Dunlop, Gatty und P. W. Hofmann); zum Einpökeln des Fleisches und als Düngemittel in der Landwirthschaft (Ch. Ind. **1884**. 26; vergl. auch: Joh. Harris, Use of Nitrate of Soda for manure 1890; L. Grandeau, Emploi du Nitrate de Soude dans l'Agriculture 1890; Lintner, Handbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe 1893). Gegenwärtig werden wohl vier Fünftel alles Chilisalpeters für Düngzwecke verbraucht, indess könnte er durch andere Düngmittel ersetzt werden (Ch. Ind. **1894**. 55). Chilisalpeter

ist auch in der Stahlfabrikation zur Entkohlung des Gusseisens und in der Metallurgie des Cu und Ni benutzt worden (Literatur in Hofmann's Ber. S. 207). G. Fouler, D.R.P. Nr. 57254 nebst Zusatz v. 6. Juli 1893. will $NaNO_3$ zur Darstellung von NH_3 benutzen.

Zur Fabrikation von Schiesspulver ist $NaNO_3$ unbrauchbar, weil es aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Gleichwohl stellt man für den Minenbetrieb langsam wirkendes Sprengpulver daraus her (Precht, Salz-Industrie, 5. Aufl. p. 16).

Wirthschaftliches und Statistik über Chilisalpeter. Nach Langbein (Wagner's Jahresber. **1871**. 300; **1872**. 290) berechneten sich die Gesammtkosten für 1 Centner (50 kg) Chilisalpeter bis zur Landung in einem europäischen Hafen im Jahre 1871 durchschnittlich wie folgt:

Gewinnungskosten . . .	3,25	Mark
Transport zum Hafen .	2,40	"
Verschiffungskosten . .	0,25	"
Fracht nach Europa . .	2,75	"
Ausladung daselbst . .	0,25	"
Gesammtkosten	8,90	Mark.

Der Transport aus den Salpeterdistrikten bis zum Hauptausfuhrhafen Iquique geschah 1875, trotzdem eine Eisenbahn vorhanden war, doch noch vielfach mittelst Maulthieren (Hofmann's Ber. S. 201). Nach H. Polakowsky (Der Chilisalpeter **1893**. 38) betrugen die Herstellungskosten von 1 Quintal (46 kg) Salpeter incl. Verladung in die Salpeterbahn am Ort 1 bis 1,50 Pesos Papier.

Seit dem 1. September 1873 bestand in Peru das Salpetermonopol, welches für jeden Centner (50 kg) Salpeter von 95 % Natriumnitrat eine Abgabe von 9,70 Mark erhob. Die Monopolverwaltung stellte die jährliche Produktion auf 225 000 t fest (Heinzerling, Ch. Techn. **1888**. 417). Nachdem aber Chile in dem Kriege gegen Bolivien und Peru 1878 bis 1883 schon seit dem Jahre 1879 von Atakama und Tarapaca thatsächlich, und seit 1884 auch rechtlich Besitz ergriffen hatte, wurde dieser Betrag bedeutend überschritten und belief sich 1884 bereits auf 459 000 t.

Der Verkaufspreis stellte sich 1879 in Folge des Krieges auf 18 bis 20 Mark für den Centner, schwankte 1884 zwischen 8,75 und 11 Mark und ist 1885 auf 8,75 Mark für 1 Centner zurückgegangen. Im Dezember 1890 bewegten sich die Preise nach Ch. Ind. **1891**. 312 einschliesslich Zoll an Bord zwischen 2,6 und 2,7 Pesos (zu 4 Mark) für den spanischen Centner (46 kg), die europäischen Notirungen betrugen 7 sh. 9 d. für den englischen Centner (50,8 kg).

Die chilenische Regierung erhebt von 1000 kg Salpeter einen Ausfuhrzoll von 52 bis 98 Mark. Dieser Salpeterzoll macht etwa die Hälfte aller Zolleinnahmen Chiles aus.

Die Ausbeutung der chilenischen Salpeterlager geschieht durch 19 englische und deutsche Gesellschaften. Die chilenische Regierung hat 1887 selbst 75 Salpeterwerke mit 60 000 Acres Salpeterboden für 1,5 Millionen Pfund Sterling angekauft, kann aber mit den privaten Werken nicht konkurriren. Ausserdem werden von der Regierung sehr ausgedehnte salpeterhaltige Gebiete der Ausbeutung noch vorenthalten (Ch. Ind. **1892**. 399). Seit 1893 sucht die Chilenische Regierung ihre Salpeterfelder zu verkaufen (vergl. Polakowsky, Ch. Ind. **1894**. 86).

Den Vorrath an Natronsalpeter in Tarapaca schätzte George Smith auf 63, Legrange auf 100 Millionen Tonnen, W. E. Billinghurst (Estudio sobre la geografia de Tarapacá 1885) auf etwa 90 Millionen Tonnen. Die Pampa Tamarugal soll 50 Millionen Tonnen Salpeter enthalten. Walker schätzt den Salpetervorrath Chiles 1890 im Ganzen auf 120 Millionen Tonnen.

Die Ausfuhr von Natronsalpeter aus Südamerika betrug nach Heinzerling (Ch. Techn. **1888**. 417); Ch. Ind. **1891**. 38; Rothwell, The mineral Industry **1893**. 551, **1894**. 714 und anderen Quellen:

Ausfuhr von Natronsalpeter aus Südamerika.

Jahr	Menge t	Werth in 1000 Pesos [1])	Jahr	Menge t	Werth in 1000 Pesos
1825	935		1880	226 090	15 425,6
1830	935		1885	429 663	20 654,1
1840	11 368		1890	1 065 277	
1850	25 592		1891	891 727	32 418
1860	68 512		1892	804 213	
1870	147 170		1893	943 570	
1875	290 000				

Nach dem Board of Trade Journal, April **1892**. 464 hat Chile durch Ausfuhrzölle auf Salpeter und J folgende Summen eingenommen:

Jahr	Zolleinnahme Dollar [2])	Für 1 Tonne Zoll Dollar
1880	1 336 881	5,1
1885	10 510 182	24,4
1889	21 485 685	22,7

An diesem Export waren die Hauptausfuhrhäfen wie folgt betheiligt (Ch. Ind. **1891**. 38):

Jahr	Iquique		Pisagua		Autofogasta		Taltal	
	Menge t	Werth in 1000 Pesos	Menge t	Werth in 1000 Pesos	Menge t	Werth in 1000 Pesos	Menge t	Werth in 1000 Pesos
1888	390 764	16 822,9	331 191	14 330,6	29 434	1 296,6	28 993	1 257,4
1889	466 953	18 454,7	386 392	15 266,2	34 483	1 338,3	33 560	1 328,6

Die Ausfuhren von Mollendo und Mejillones sind weniger bedeutend.

Im Soc. Ch. Ind. **1889**. 67, **1893**. 80 wird folgende Uebersichtstafel über den Export von Chilisalpeter aus Südamerika mitgetheilt:

Im Jahre	1885 t	1887 t	1889 t	1891 t	1892 t	1893 t
Verschiffungen nach allen Ländern . .	420 000	680 000	930 000	759 000	784 000	777 000
Am 31. Dezbr. nach Europa unterwegs	154 000	325 000	380 000	321 000	215 000	—
Verbrauch						
in Grossbritannien	95 000	98 000	105 000	120 000	117 000	104 000
im übrigen Europa	290 000	385 000	564 000	703 000	685 000	643 000
in den Vereinigten Staaten Amerikas	45 000	65 000	80 000	100 000	100 000	100 000
Verbrauch a. d. Erde	430 000	548 000	749 000	923 000	902 000	847 000
Londoner Preis für 1 Cwt. (50,8 kg) .	11 sh. 3 d.	9 sh.	8 sh. 4 1/2 d.	9 sh. 1 1/2 d.	9 sh. 1 1/2 d.	—

[1]) 1 Peso = 4 Mk. — [2]) 1 Dollar = 4,19 Mk.

In der Ch. Ind. **1891**. 312; **1892**. 330; **1893**. 188; J. Soc. Chem. Ind. **1892**. 651 ist die Ausfuhr von Chilesalpeter spezialisirt:

Salpeterausfuhr aus Chile.

Richtung nach	1888	1889	1890	1891	1892
England oder Kontinent von Europa	11 395 218	13 051 129	14 240 281	10 669 686	15 337 000
Bestimmten Häfen in England	238 149	78 089	37 652	29 205	
Hamburg (und Bremen)	2 336 989	3 550 205	4 435 400	2 954 128	
Belgien	161 742	137 899	137 098	—	
Holland	82 565	245 981	453 820	207 292	
Frankreich	708 444	1 230 556	1 705 050	820 299	
Schweden	—	—	24 087	28 207	
Spanien (Bilbao)	17 418	—	41 800	—	
Mittelländischem Meere	162 578	286 784	159 335	88 414	254 400
Vereinigten Staaten Amerikas (Ostküste)	1 447 897	1 797 417	1 679 705	1 986 287	
San Francisko (Kalifornien)	130 921	223 394	234 181	332 309	
Verschiedenen Ländern	145	5 000	9 790	—	
Spanische Centner zu 46 kg	16 682 066	20 606 454	23 158 199	17 115 827	17 490 366
Oder Tonnen	767 375	947 897	1 065 277	787 328	804 557

Nach chilenischen Angaben (vergl. H. Polakowsky, Der Chilisalpeter **1893**. 62) vertheilte sich die Ausfuhr zum Verbrauch nach Prozenten auf die verschiedenen Länder wie folgt:

Chilisalpeter wurde exportirt nach	1888 %	1889 %	1890 %	1891 %	1892 %
Deutschland	34,58	35,11	32,31	49,00	
Frankreich	19,96	19,30	20,31	22,90	
Grossbritannien	13,09	12,40	10,22	14,69	
den Vereinigten Staaten Amerikas	9,26	9,81	8,26	11,70	
Belgien	10,81	9,10	0,59	—	
Holland	4,26	6,50	1,96	—	
Mittelmeerstaaten	2,00	1,50	0,69	1,52	
den übrigen Ländern	6,04	6,28	25,66 [1]	0,19	
Gesammtausfuhr Tonnen	784 250	947 897	1 065 277	787 328	804 557

Erst seit 1888 hat die Verwendung des Chilesalpeters in der Landwirthschaft besonders starken Aufschwung genommen, so dass man annehmen darf, dass mehr als drei Viertel des Chilisalpeters zu Düngzwecken dienen, und nur ein Viertel in der Industrie verbraucht wird.

Ueber den Import von Chilisalpeter nach Grossbritannien, Deutschland, Frankreich, Belgien und Holland von 1867 bis 1887 findet sich eine Tabelle im Chem. Trade Journ. 1888. 3. 386, welche auch Lunge (Sulphuric acid **1891**. 8) anführt, die aber mit den offiziellen Statistiken nicht übereinstimmt.

Für das Deutsche Reich ergibt sich aus der offiziellen Statistik folgende Uebersicht über Einfuhr, Ausfuhr und Verbrauch von Natronsalpeter:

[1]) Wahrscheinlich magazinirt in Hamburg, London und Antwerpen

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	Menge in t	Werth in 1000 Mk.	Menge in t	Werth in 1000 Mk	Menge in t	Auf den Kopf der Bevölkerung kg
1880	55 078	17 074	1 689	540	53 389	1,22
1885	156 738	31 348	2 430	523	154 308	3,34
1890	344 209	55 073	13 789	2 344	330 420	6,69
1891	395 653	69 239	9 896	1 831	385 758	7,73
1892	379 899	64 583	9 845	1 772	370 054	7,34
1893	384 710	65 401	13 541	2 437	371 169	

Die Einfuhr kam überwiegend direkt aus Chile (man vergl. Ch. Z. **1891**. 691), zum kleinen Theil aber auch aus Belgien und Holland. Die Ausfuhr richtete sich hauptsächlich nach Oesterreich-Ungarn und Russland. Der Handel ist in Deutschland zollfrei.

Verwendung des Natronsalpeters im Deutschen Reiche (ausführlicher Ch. Ind. **1894**. 223):

Jahr	Gesammt-Verbrauch t	Zu Kalisalpeter		Zu H_2SO_4		Zu HNO_3		Zur Landwirthschaft	
		Menge t	% des Gesammt-Verbrauchs	Menge t	% des Gesammt-Verbrauchs	Menge t	% des Gesammt-Verbrauchs	Menge t	% des Gesammt-Verbrauchs
1880	53 389	12 200	22,85	4 405	8,25	10 090	18,90	26 694	50
1885	154 308	21 871	14,17	5 688	3,69	11 018	7,14	115 731	75
1890	330 420	23 921	7,24	7 227	2,19	34 936	10,57	264 336	80
1891	385 758	23 464	6,08	7 006	1,82	42 824	11,10	312 464	81
1892	370 054	19 936	5,39	6 483	1,75	40 191	10,86	303 444	82
1893	371 169	18 747	5,05					308 070	83

In Grossbritannien ist der Salpeterhandel ebenfalls zollfrei. In dem Statistical Abstract **1891**. 58 und den Annual Statements of the Trade of the United Kingdom ist eine Tabelle über Import und Export von Salpeter seit 1876 zusammengestellt. Wir nehmen dieselbe hier mit dem Jahre 1885 auf:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	Menge in Cwts. zu 50,8 kg	Werth in £	Menge in Cwts. zu 50,8 kg.	Werth in £	Menge in Cwts. zu 50,8 kg	Auf den Kopf der Bevölkerung kg
1885	2 247 785	1 115 032	78 324	39 289	2 169 461	2,99
1890	2 177 842	903 632	73 382	32 177	2 104 460	2,82
1891	2 440 652	1 049 818	126.991	57 919	2 313 661	3,09
1892	2 391 200	1 020 192				
1893	1 735 340	806 197				

Die Preise für Chilisalpeter am Londoner Markte seit 1854 sind in M. G. Mulhall. Dictionary of Statistics, London 1892. 475 angegeben. Dieselben seit 1877 sind im Soc. Ch. Ind. **1889**. 66. **1892**. 378 graphisch dargestellt.

Nach Bradbury und Hirsch betrugen dieselben in Shilling und Pence für das Cwt. (von 95% $NaNO_3$):

Jahr	Preis	Jahr	Preis	Jahr	Preis	Jahr	Preis	Jahr	Preis
1883	11 sh. 2 p.	1885	10 sh. 2 p.	1887	9 sh. 6 p.	1889	9 sh. 2¼ p.	1891	8 sh. 9¼ p.
1884	9 „ 9 „	1886	9 „ 9 „	1888	9 „ 9¼ „	1890	8 „ 2 „	1892	8 „ 9¼ „

Verbrauch von Natronsalpeter auf der Erde nach Schätzung.

Jahr	In Grossbritannien t	Im übrigen Europa t	In den Vereinigten Staaten Amerikas t	Im Ganzen t
1881	47 535	255 571	55 000	358 106
1885	108 473	276 190	45 000	429 663
1890	105 223	860 000	88 039	953 262
1891	115 683	703 000	106 655	925 338
1892	117 000	685 000	100 000	902 000

In Grossbritannien dient Natronsalpeter zur Düngung und zur Fabrikation von H_2SO_4; nur ein sehr kleiner Theil wird in KNO_3 übergeführt oder zu anderen Zwecken verwendet. In Deutschland wurde der grössere Theil des eingeführten Natronsalpeters zur Landwirthschaft und zur Fabrikation von KNO_3, und nur ein geringerer Theil zur H_2SO_4-Fabrikation und anderen Zwecken verwendet. Seit 1888 hat der Verbrauch zur Fabrikation von HNO_3 sehr bedeutend zugenommen. Vergl. Ch. Ind. **1894**. 219.

Versendung in Säcken zu etwa 50 kg. Nach dem Entleeren müssen die Säcke in heissem H_2O ausgelaugt werden, weil der Salpeter, namentlich, wenn er viel $MgCl_2$ und $CaCl_2$ enthält, fest an der Innenseite der Säcke haftet und das Gewebe durchdringt. Solche Säcke können sich von selbst entzünden. Die Waschlauge wird eingedampft und zur Kryst. gebracht. Ein Sack liefert etwa 0,75 kg Salpeter. Wegen der Feuergefährlichkeit muss der Salpeterspeicher von allen übrigen Gebäuden völlig getrennt und ganz aus Stein und Eisen gebaut sein.

Natriumnitrit

wird dargestellt, indem man trockenes $NaNO_3$ in kleinen Portionen in einen glühenden hessischen Tiegel einträgt. Das 1883 in einer nordfranzösischen Fabrik dargestellte Rohsalz enthielt:

Natriumnitrit	43,66 %
Natriumnitrat	51,64 „
Chlornatrium	0,65 „
Wasser	3,60 „
	99,55 %.

Es wird durch Auskrystallisiren des unzersetzten Nitrats gereinigt.

Warren (Ch. N. 1891. **63**. 290) leitet NH_3, mit O oder Luft gemischt, über dunkelroth glühenden, platinirten Asbest. Dadurch entstehen reichliche Mengen NH_4NO_2 in Form dicker weisser Nebel. Diese werden in Aetznatronlsg. geleitet, worin sie sich zu $NaNO_2$ und NH_3 umsetzen. Das letztere wird in den Prozess zurückgeführt.

Le Roy (Moniteur Scientif. Quesn. [4] **4**. 2, 584) mischt feingepulvertes und trockenes $NaNO_3$ mit Schwefelbaryum und trägt das Gemisch in einen dunkelglühenden, gusseisernen Tiegel ein:

$$4 NaNO_3 + BaS = BaSO_4 + 4 NaNO_2.$$

Die gleichmässig geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten mit H_2O ausgelaugt. Die Lsg. wird auf 35 bis 45° Bé konz., worauf $NaNO_2$ auskryst.

Bertsch und Harmsen (D.R.P. Nr. 59228 v. 8. März 1891) ersetzen das theure Schwefelbaryum durch gemahlenen Bleiglanz. Um aber den Verlust nach:
$4NaNO_3 + PbS = PbO + Na_2SO_4 + 2NaNO_2 + NO + NO_2$ zu vermeiden, wird Kalk zugesetzt. Dann verläuft die Reaktion nach:

$$4NaNO_3 + PbS + CaO = CaSO_4 + PbO + 4NaNO_2.$$

In einem gusseisernen, mit starkem Rührwerke versehenen Schmelzkessel werden 600 kg Chilisalpeter zum Schmelzen gebracht, 30 kg gemahlener Kalk zugemischt und dann eine Mischung aus 80 kg Kalkpulver und 400 kg Bleiglanz zugefügt. Man erh. nicht über 400°. Die erkaltete Schmelze wird mit etwa 1500 l kochendem H_2O ausgelaugt. Der Rückstand an PbO und $CaSO_4$ wird auf Pb oder Bleiacetat verarbeitet.

Das Natriumnitrit des Handels enthält 94 bis 95 % $NaNO_2$.

Ein Muster von Natriumnitrit des Handels enthielt nach Landolt (Z. angew. Ch. **1891**. 633):

Natriumnitrit	94,14 %
Natriumnitrat	2,38 „
Natriumsulfat	1,20 „
Chlornatrium	0,06 „
Wasser	2,08 „
Unlösliches	Spuren
	99,86 %

Lunge (Z. angew. Chem. **1891**. 629) führt die Methoden zur Untersuchung des Natriumnitrits an. Er selbst titrirt bei 30 bis 40° mit Permanganatlsg. und erhält dadurch sehr gute Resultate (Ch. Ind. **1892**. 225; **1893**. 48).

Kaliumnitrat.

Vorkommen und Bildung. Das Kaliumnitrat, auch Kalisalpeter, ostindischer Salpeter oder kurz Salpeter genannt, findet sich in grösster Menge in Ostindien, namentlich auf Ceylon, in Bengalen und auf der Halbinsel Gutserat.

Auf der Insel Ceylon liegt salpeterhaltige Erde in Felshöhlen, welche vielleicht einst als Wohnungen für Thiere und Menschen gedient haben, und die noch jetzt von zahllosen Fledermäusen bewohnt werden, deren Exkremente den zur Salpeterbildung nöthigen N liefern. Andere Höhlen, wie z. B. diejenige von Memoora, in porösem Kalkgestein, enthalten gegenwärtig nur eine dichte Vegetation mit starker Humusbildung. Nach J. Davy (Frémy's Encycl. 5. 304) wird der hier gebildete Salpeter durch Kapillarkräfte in die äusseren Schichten des Gesteins geführt, wo das Lösungswasser verdunstet und den Salpeter zurücklässt. Dieser Salpeterfels von Memoora hat nach J. Davy folgende Zusammensetzung:

Kaliumnitrat	2,4 bis 8 %,
Magnesiumnitrat	0,7 %.
Magnesiumsulfat	0,2 „
Calciumkarbonat	26,5 „
Unlösliches (Quarz, Feldspath und Glimmer) .	60,8 „
Wasser	9,4 „
	100,0 %.

In Bengalen und in der Umgegend von Patna liegen die salpeterführenden Schichten frei an der Oberfläche auf einem sehr humusreichen Boden, in welchem lebhafte Salpetergährung stattfindet. Während der trockenen Jahreszeit sammelt sich der Salpeter in der obersten Kruste an. Sorel theilt folgende Analysen

solcher Salpetererde mit: A nach J. Davy aus dem Distrikt von Tirhoot in Bengalen, B nach Haynes aus der Umgegend von Patree in Gutserat:

	A	B
Kaliumnitrat	8,3 %	2,26 %
Natriumnitrat	— „	6,32 „
Calciumnitrat	3,7 „	— „
Chlornatrium	0,2 „	14,81 „
Calciumsulfat	0,8 „	1,43 „
Magnesiumsulfat	— „	1,38 „
Calciumkarbonat	35,0 „	73,80 „
Unlösliches	40,0 „	
Wasser und organische Sustanzen	12,0 „	
	100,0 %	100,00 %

Andere, sehr bedeutende Lager von Kalisalpeter sind bei Tacunga in Peru, bei Cochabamba im Herzen von Boliva, und 1892 auch im Mashonalande (Afrika) entdeckt worden (Soc. Ch. Ind. **1892**. 854). Auch in Turkestan, Egypten, Conia in Kleinasien, Ungarn und Spanien findet sich Salpetererde an der Oberfläche. Weniger wichtige Vorkommnisse sind folgende: Ganz ähnliche Höhlen wie auf Ceylon existiren an der Küste des Adriatischen Meeres, in Italien (pulo di Moffeta), in den Vereinigten Staaten Nordamerikas (Tennessee, Kentucky, Virginia, am Missouri und am Crookedfluss), in Afrika und auf Teneriffa. In Frankreich wird die natürliche Salpeterbildung in einigen Kreidehöhlen an der Seine, welche von den Einwohnern als Viehställe benutzt werden, und in den Steinbrüchen von Longpont durch künstliche Behandlung der Dungstoffe befördert. An einigen dieser Höhlen efflorescirt der Salpeter aus dem porösen Gestein und wird durch Abkratzen gewonnen. In ähnlicher Weise erscheint Salpeter an allen günstig gelegenen Viehställen an den Wänden (Mauersalpeter). Es kommen jedoch auch Efflorescenzen von Karbonaten und Sulfaten vor.

In Schweden, Ungarn, der Schweiz und Spanien betrieb man früher Salpeterplantagen, indem man Viehdünger und thierische Abfälle aller Art mit lockerer, humusreicher Erde mischte, etwa in abwechselnden Lagen, und diese Haufen unter regelmässiger Befeuchtung mit Stalljauche oder Wasser 2 bis 3 Jahre der freiwilligen Oxydation überliess. (Ausführlichere Beschreibungen in Frémy's Encycl. **5**. 303 bis 309). Bei genügendem Luftzutritt findet in diesen Haufen eine HNO_3-Gährung statt unter Mitwirkung von Spaltpilzen, welche R. Warrington entdeckt und beschrieben hat (Ch. N. 1881. **44**. 217). Bei ungenügendem Luftzutritt aber entstehen Reduktionen zu Nitrit und NH_3. (Ausführliche Literaturnachweise darüber in des Verfassers Denkschrift über Verunreinigung der Gewässer **1890**. 3, 46.)

Auch in einigen Pflanzen findet sich Kalisalpeter fertig gebildet vor, so in Amarantus Blitum, A. atropurpureus und A. melancholicus.

Gewinnung des Kalisalpeters. Auf Ceylon wird das salpeterhaltige Gestein gröblich zerkleinert, mit Holzasche vermischt und mit H_2O ausgelaugt. Dabei gehen alle Erdnitrate in Kaliumnitrat über. Die Lauge wird zuerst durch Sonnenwärme und dann in Pfannen mit Unterfeuer eingedampft.

In Bengalen und Gutserat wird die Salpetererde einfach ausgelaugt, wobei das Calciumnitrat verloren geht.

In den europäischen Salpeterplantagen wird der salpeterführende Humus unter Zusatz von Holzasche methodisch ausgelaugt, um eine ges. Salpeterlsg. zu erhalten Sorel führt in Frémy's Encycl. **5**. 310 bis 314 Schloesing's Theorie der besten Einrichtung einer systematischen Auslaugerei an.

Wenn die Salpeterrohlauge ausser KNO_3 noch andere Nitrate enthält, so wird sie mit einer gerade hinreichenden Menge Pottasche oder mit K_2SO_4 und etwas Kalk, oder mit KCl versetzt („Brechen der Lauge"), um alle Nitrate in KNO_3 überzuführen (Frémy **5**. 315).

Die geklärte Lauge wird eingedampft, während man Chlornatrium ausfischt, und dann der Krystallisation überlassen. Die Arbeitsweise in den Salpetersiedereien ist ausser in Frémy auch in Fischer (Chem. Techn. **1889**. 470) beschrieben worden.

Der auf diese Weise gewonnene Rohsalpeter enthält noch 10 bis 20 % fremde Salze, namentlich NaCl.

In Soc. Ch. Ind. **1888**. 97 werden folgende Analysen von im Handel vorkommendem Rohsalpeter mitgetheilt:

Kaliumnitrat	73,24 %	58,42 %
Chlorkalium	11,82 „	— „
Chlornatrium	8,91 „	39,46 „
Natriumsulfat	2,81 „	0,92 „
Unlösliches	0,58 „	0,04 „
Wasser	2,64 „	1,16 „
	100,00 %	100,00 %
Kaligehalt	41,0 „	23,63 „

Der Salpeter von Cochabamba in Bolivia enthält nach Sacc (C. r. 99. 84):

Kaliumnitrat	60,70 %
Borax	30,70 „
Chlornatrium und Wasser	kleine Menge
Organische Substanz	8,60 %
	100,00 %

Der Rohsalpeter wird durch Umkryst. gereinigt. Man löst denselben in möglichst wenig siedendem H_2O, wobei das Kochsalz grösstentheils ungelöst bleibt. Beim Erkalten der Lauge kryst. der Salpeter fast vollständig aus. Derselbe schliesst um so weniger Mutterlauge ein, je kleiner die Kryst. sind. Man stört deshalb die Krystallisation durch Umrühren, um Salpetermehl zu erhalten, welches sich durch Decken fast ganz Cl-frei herstellen lässt.

Die Raffinirung des Rohsalpeters in kupfernen Gefässen ist in Frémy's Encycl. 5. 319 bis 321 und in Upmann, Das Schiesspulver, **1874**. 24, ausführlich beschrieben.

Die wirthschaftliche Bedeutung der vielen kleinen Salpeterplantagen und Salpetersiedereien ist aber durch die Entdeckung der chilenischen Salpeterlager sehr gesunken. In Ungarn gewinnt man im Jahre 3 bis 4 t Salpeter von 1 ha Salpeterboden. Schweden erzeugte 1873 im Ganzen 100 t Salpeter. Aus einem Viehstalle gewinnt man alle 3 bis 4 Jahre 0,1 bis 0,5 t Salpeter. Diese Mengen verschwinden gegenüber den grossen Importen aus Ostindien und Chile und den Mengen des in Fabriken dargestellten Konversionssalpeters.

Konversionssalpeter. Bis etwa zum Jahre 1850 wurde der Bedarf an Kalisalpeter für die Schiesspulverfabrikation fast ausschliesslich durch Ostindien gedeckt. Als aber während des Krimkrieges 1852 bis 1855 die Nachfrage das Angebot überstieg, begann man in Deutschland damit, den Chilisalpeter fabrikmässig in Kalisalpeter umzuwandeln. Um diesen Industriezweig haben sich Anthon, Kuhlmann, Waltl und namentlich Wöllner, Grüneberg und Nöllner verdient gemacht. A. Geyger führt in Hofmann's Ber. S. 203 ff. die Literaturnachweise an.

Die ersten Versuche geschahen mit Kalilauge oder mit Pottasche, wobei Natriumkarbonat als Nebenprodukt abfiel. (Man vergl. Geyger oder Fischer's Techn. 1889. 473.) Diese Umsetzung ist jedoch kostspielig und unvollständig und daher zu Gunsten der Umsetzung mit Chlorkalium verlassen worden: $NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3$.

Diese Umsetzung ist glatt und vollständig; und bei der grossen Verschiedenheit der Löslichkeit der hier in Betracht kommenden Salze ist auch die Trennung derselben leicht durchzuführen. Je ein Gewichtstheil der folgenden Salze braucht bei verschiedenen T. folgende Gewichtstheile H_2O zur Auflösung (aus Frémy, Encycl. 5. 316 entnommen):

T.-Grad	1 kg KNO_3 braucht H_2O kg	1 kg KCl braucht H_2O kg	1 kg NaCl braucht H_2O kg	T.-Grad	1 kg KNO_3 braucht H_2O kg	1 kg KCl braucht H_2O kg	1 kg NaCl braucht H_2O kg
0	7,5	3,41	2,84	45	1,34	—	—
3,2	6,21	—	—	50,7	1,02	—	—
5	—	—	2,83	52,4	—	2,28	—
10	3,9	3,13	—	59,9	—	—	2,69
11,67	3,4		—	65,45	0,79	—	—
11,8	—	2,8	—	79,6	—	1,96	—
13,9	—	—	2,79	79,7	0,59	—	—
15	—	2,8	—	97,7	0,424	—	—
16	4,0	—	—	109,6	—	1,68	—
16,9	—	—	2,78			(siedend)	
18	3,45	—	—	109,7	—	—	2,47
19,35	—	2,8	—				(siedend)
24	2,60	—	—	115,9	0,298	—	—
35	1,82	—	—		(siedend)		

Zur Fabrikation von Konversionssalpeter benutzt man Chilisalpeter mit etwa 95 % $NaNO_3$ und Stassfurter Chlorkalium mit etwa 80 % KCl. In einem gusseisernen Kessel von etwa 4000 l Inhalt werden äquivalente Mengen von Natronsalpeter und Chlorkalium aufgelöst, also auf je 85 kg $NaNO_3$ genau 74,5 kg KCl, nach dem Gehalt der Rohmaterialien abgewogen. Neuerdings nimmt man einen Ueberschuss von $NaNO_3$, um vollständige Zerlegung des KCl zu bewirken.

Anthon löste zuerst das Nitrat auf, fügte dann das Chlorkalium zu und kochte die Lsg., bis sie 1,38 bis 1,41 SG. zeigte. Sein Salpeter enthielt noch 0,25 % NaCl und musste durch Umkryst. gereinigt werden. Jetzt löst man zuerst das Chlorkalium auf, bis die Lsg. heiss gemessen 1,20 bis 1,21 SG. zeigt, dann wird der Natronsalpeter zugefügt und eingedampft, bis die Lsg. 1,50 SG. hat. Das fortwährend sich abscheidende NaCl wird ausgefischt und auf eine geneigte Platte geschüttet, von der die Lauge in den Lösekessel zurückfliesst. Sobald die Salpeterlauge 1,50 SG. erreicht hat, lässt man sie einige Zeit sich klären, wobei das ausfallende NaCl die suspendirten Theile mit sich reisst, und lässt dann die klare Lauge nach den Krystallisirgefässen abfliessen. Diese sind gusseiserne, kupferne oder mit Pb ausgekleidete hölzerne Kästen von etwa 1,5 m Durchmesser oder Seitenlänge mit Rührwerk, welches in der Minute etwa 12 Umdrehungen macht. Hierdurch fällt der Salpeter während des Abkühlens in Form eines feinen

Krystallmehls aus, welches durch ein- bis zweimaliges Decken von Chloriden befreit wird. Beim Decken mit kaltem Wasser lässt sich KCl schwer, NaCl leichter aus dem Rohsalpeter entfernen. Die Mutterlauge und die Decklauge kehren in den Lösekessel zurück.

An anderen Orten lässt man die heisse Lauge in flachen eisernen Becken kryst.: Rohsalpeter I dampft die Mutterlauge weiter ein, während man NaCl ausfischt, und lässt die klare Lauge wieder kryst.: Rohsalpeter II. Die hiervon ablaufende Mutterlauge geht, nach Ausfällung der Kalk- und Magnesiasalze mittelst Soda, wieder zum Lösen der Rohstoffe in den Betrieb zurück. Nach H. Ost (Techn. Chem. **1890**. 123) wird die Mutterlauge nur alle paar Jahre entfernt, nachdem das darin angereicherte J gewonnen worden ist.

Rohsalpeter I und II werden mit wenig kaltem H_2O gewaschen und aus siedendem H_2O unter „Kaltrühren" umkryst. Einen Apparat dafür beschreibt Verzyl (D.R.P. Nr. 21177 v. 10. Febr. 1882; Ch. Ind. **1883**. 201). Das Salpetermehl wird mit kaltem H_2O gewaschen, in kupfernen Pfannen mit doppeltem Boden, Dampfheizung und Rührwerk getrocknet, durch Siebe geschlagen und in Holzfässer verpackt.

Der Kalisalpeter muss für die Schiesspulverfabrikation Cl-frei sein. Die grosse Salpeterfabrik von Vorster und Grüneberg in Kalk bei Köln garantirt z. B. in ihrem Salpeter einen Gehalt von höchstens 0,0067 % Cl und 0,005 % Unlöslichem.

Das bei dieser Fabrikation als Nebenprodukt gewonnene Kochsalz wird mit heisser Kochsalzlsg. gewaschen, wodurch das noch darin enthaltene KNO_3 in Lsg. geht. Wenn die abfliessende Decklauge 1,263 SG. zeigt, so kann man annehmen, dass alles KNO_3 aus dem Kochsalz entfernt ist. (Mercklin und Lösekann, D.R.P. Nr. 70994.)

Prüfung. Die älteren Methoden der Prüfung des Salpeters, wie sie in Schiesspulverfabriken üblich sind, sind von J. Upmann (Das Schiesspulver, **1874**. 12 bis 24) beschrieben worden. Reiner Salpeter erstarrt nach vorsichtigem Schmelzen zu einer weissen Masse, die auf dem Bruche grossstrahlig ist. Eine Verunreinigung mit 1,235 % NaCl macht den Bruch schon etwas körnig; eine Beimengung von 1,96 % NaCl verursacht in der Mitte des Salpeters einen Streifen, welcher nicht mehr strahlig und weniger durchsichtig ist, und bei 2,6 % NaCl ist strahliges Gefüge nur noch an den Kanten zu bemerken. Eben solche Veränderungen des Bruches werden auch durch Verunreinigung mit $NaNO_3$ hervorgebracht. Diese Prüfung wurde 1813 durch G. Schwartz in Schweden eingeführt, wo jeder Grundbesitzer verpflichtet ist, als Abgabe jährlich eine bestimmte Menge Salpeter an den Staat zu liefern.

Das seit 1823 in Oesterreich übliche Verfahren von Huss und dessen Löslichkeitstabelle ist in Upmann und Frémy (Encycl. 5. 323) beschrieben. Ebenso die Verfahrungsweisen von Riffault, Gay-Lussac, Reich, Persoz, Gossart, Pelouze, Schlösing, Taël und Anthon.

In Frankreich ist seit 1872 das Verfahren von Schlösing üblich, welches seitdem durch Lunge vereinfacht worden ist (Nitrometer).

Die gravimetrischen Methoden sind bereits beim Natronsalpeter erwähnt worden. Zur K-Bestimmung benutzte man in Spandau die Ueberchlorsäure (Upmann **1874**. 23; E. Pfeiffer, Kali-Industrie **1887**. 225; Wense, Z. ang. Ch. **1891**. 691; **1892**. 233; Ch. Ind. **1892**. 188; **1893**. 29 und 107).

Die neuesten Methoden der Nitratuntersuchungen sind in der Ch. Ind. **1893**. 84 bis 87 zusammengestellt.

Eigenschaften. Das reine KNO_3, Mol. = 101, enthält: K_2O = 46,535 %, N_2O_5 = 53,465 %.

Es kryst. in grossen, farblosen, zweigliedrigen Prismen von der Form des Aragonits. SG. 2,058. Schmilzt bei 329°. In der Rothglut zersetzt es sich in

Nitrit und O. Es hat einen kühlenden, schwach salzigen Geschmack und löst sich in H_2O unter beträchtlicher T.-Erniedrigung leicht auf (Berthelot, Thomsen, Mehner). Die Mengen H_2O, welche zur Auflösung von 1 Gew.-Thl. Kaliumnitrat erforderlich sind, sind bereits in der Tabelle auf S. 307 nach Gay-Lussac, Bunsen und Kirchhof, Riffault und Lepage mitgetheilt worden. Nach Gay-Lussac und Griffiths lösen 100 kg H_2O folgende Mengen KNO_3:

T. Grad	KNO_3 kg	T. Grad	KNO_3 kg	T. Grad	KNO_3 kg
0	13,32	24,94	38,40	65,45	125,42
5,01	16,72	35,13	54,82	79.72	169,27
11,67	22,23	45,10	74,66	97,66	236,45
17,91	29,31	54,72	97,05	114,5	284,61

Die ges. Lsg. siedet bei 118°. Eine bei 15° ges. Salpeterlsg. enthält 21,07 % KNO_3 und hat die Dichte 1,1441 oder 18,2° Bé.

Die Löslichkeit des Kaliumnitrats nimmt bei Gegenwart von NaCl zu (weil dann Umsetzungen in die leichter lösl. Salze $NaNO_3$ und KCl stattfinden). Nach Longchamp nehmen 100 g einer bei 18° ges. Salpeterlsg., welche 21,63 % KNO_3 enthält, auf Zusatz von 5 g NaCl noch 0,744 g, auf Zusatz von 10 g NaCl noch 1,267 g, und (als Maximum) bei Zusatz von 26,85 g NaCl noch 3,22 g KNO_3 auf.

Anwendungen. Die wichtigste Anwendung ist diejenige zur Fabrikation des Schiesspulvers (von J. Upmann 1874 beschrieben, mit sehr ausführlichen Literaturnachweisen), des Sprengpulvers und der Feuerwerkskörper. In der Metallurgie wird KNO_3 angewendet zur Herstellung

1. des schwarzen Flusses: Gemenge aus 1 Thl. KNO_3 mit 2 Thln. Weinstein, welches beim Schmelzen in K_2CO_3 und fein zertheilte Kohle übergeht. Der schwarze Fluss dient zum Umschmelzen von Metallen, welche während der Operation vor Oxydation geschützt werden müssen, und kann ebenso gut auch durch Vermischen von Pottasche mit Russ hergestellt werden.

2. Des weissen Flusses: Gemenge aus 1 Thl. KNO_3 mit 1 Thl. Weinstein, welches beim Schmelzen in K_2CO_3 übergeht, welches noch unzersetztes KNO_3 enthält. Der weisse Fluss wird beim oxydirenden Umschmelzen von Metallen benutzt und kann ebenso gut auch durch Vermischen von Pottasche mit etwas KNO_3 hergestellt werden.

3. Mit Borax vermischt zum Schmelzen der Edelmetalle.

4. Kleine Mengen werden auch zum Einpökeln von Fleisch benutzt, um demselben die rothe Farbe zu erhalten, und in der Landwirthschaft.

5. Eine sehr interessante Anwendung in den Mehner'schen Dampferzeugern und Kondensatoren ist noch in der Vorbereitung.

Wirthschaftliches und Statistik. Bis zum Krimkriege (1853 bis 1856) wurde der Salpeterbedarf der Erde fast ausschliesslich durch Ostindien geliefert. Seit dieser Zeit hat Deutschland durch das Stassfurter Chlorkalium als salpeterproduzirendes Land den Vorrang gewonnen.

Aus Ostindien wurden nach dem Statistical Abstract for India **1891**. 222 folgende Mengen Kalisalpeter (in Cwts. zu 50,8 kg) exportirt:

Jahr	Gesammtexport		Davon gingen nach England	
	Menge Cwts.	Werth in £	Menge Cwts.	Werth in £
1876/77	466 218	381 706	191 468	206 576
1879/80	509 372	469 797	167 070	178 769
1884/85	451 917	425 000	225 277	175 700
1889/90	422 229	411 276	151 241	127 581
1890/91	399 690	380 059	133 107	112 423
1891/92	389 185	365 618		

Bei der Umrechnung sind 10 Rupien = 1 £ gesetzt worden.

Die Ausfuhr nach England ist aus den Annual Statements of the Trade of the United Kingdom entnommen; dieselbe kam fast ausschliesslich aus Bengalen.

Nach E. Pfeiffer (Kali-Industrie **1887**. 479, 438, 103, der Ch. Ind. **1893**. 118) und den Berichten des Verkaufssyndikats der Stassfurter Kaliwerke haben wir eine Tabelle über Konversionssalpeter berechnet, indem wir zu den Umrechnungen die in folgender Tabelle zusammengestellten Werthe benutzten:

100 Kalisalpeter, KNO_3 erfordern:

Natriumnitrat . . .
- theoretisch 84,16 $NaNO_3$ (rein)
- „ 88,59 Chilisalpeter mit 94 % $NaNO_3$
- praktisch vor 1885: 94 Chilisalpeter (95 %)
- „ seit 1885: 92 Chilisalpeter (95 %)
- seit 1888: 93 Chilisalpeter (95 %)

Chlorkalium . . .
- theoretisch 73,76 KCl (rein)
- „ 92,2 Chlorkalium mit 80 % KCl
- „ 81,95 „ „ 90 „ „
- „ 77,64 „ „ 95 „ „
- praktisch 98 Chlorkalium (80 %), seit 1888: 95
- „ 87 „ (90 „)
- „ 82 „ (95 „)

und geben als Nebenprodukt:
- theoretisch 57,72 NaCl (rein)
- „ 64,13 Kochsalz mit 90 % NaCl
- praktisch 65 Abfallsalz.

Konversionssalpeter.

Jahr	Stassfurter Chlorkalium (80 %) auf der Erde zu Salpeter verbraucht: Menge t	Prozent der Gesammtproduktion	Prozent davon in Deutschland	Konversionssalpeter fabrizirt (berechnet): Menge überhaupt t	Menge in Deutschland allein t	Natronsalpeter dazu verbraucht (berechnet), Auf der Erde: Menge t	% des Exports aus Südamerika	In Deutschland: Menge t	% des Imports
1878	30 653	27,68	60,6	31 279	18 955	29 402	9,04	17 818	30,10
1880	27 610	28,51	46,1	28 173	12 988	26 483	11,75	12 209	22,16
1885	44 889	41,85	51,9	45 805	23 773	42 141	9,60	21 871	13,96
1890	47 174	35,00	51,8	49 657	25 722	46 181	4,50	23 921	6,95
1891	44 222	30,82	54,2	46 550	25 230	43 292	4,85	23 464	5,93
1892	37 854	31,28	53,8	39 846	21 437	37 057	4,61	19 936	5,25
1893	32 781	24,74	58,4	34 506	20 158	32 091	3,40	18 747	4,87

Das Deutsche Reich führte folgende Mengen Kalisalpeter (roh und gereinigt) zollfrei ein und aus:

Jahr	Einfuhr Menge t	Einfuhr Werth in 1000 Mk.	Ausfuhr Menge t	Ausfuhr Werth in 1000 Mk.	Jahr	Einfuhr Menge t	Einfuhr Werth in 1000 Mk.	Ausfuhr Menge t	Ausfuhr Werth in 1000 Mk.
1880	7 286	3 533	4 256	2 129	1887	1 629	619	3 124	1 187
1881	8 171	3 922	6 734	3 382	1888	1 783	749	4 341	1 823
1882	3 297	1 484	6 753	3 169	1889	319	128	8 102	3 241
1883	4 345	1 912	6 575	3 024	1890	90	36	10 135	4 054
1884	2 887	1 213	6 840	2 873	1891	413	173	9 663	4 058
1885	1 315	539	4 175	1 712	1892	924	388	8 874	3 727
1886	1 480	592	4 448	1 779	1893	647	259	9 652	3 668

Etwa die Hälfte der Ausfuhr ging nach England, der übrige Theil nach Holland, Frankreich, Spanien und Italien.

Mit Hülfe der Tabelle über Konversionssalpeter und der Statistik des Deutschen Reiches gelangt man auch zu den Verbrauchszahlen für Kalisalpeter im Deutschen Reiche (ausführlicher in Ch. Ind. **1894**. 222):

Verbrauch von Kalisalpeter im Deutschen Reiche.

Jahr	Fabrizirt aus Natronsalpeter t	Einfuhr t	Ausfuhr t	Verbrauch im Ganzen t	Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung kg
1878	18 955	8 500	3 785	23 670	0,536
1880	12 988	7 286	4 256	16 018	0,355
1885	23 773	1 315	4 175	20 913	0,448
1890	25 722	90	10 135	15 677	0,317
1891	25 230	413	9 663	15 980	0,320
1892	21 437	924	8 874	13 487	0,268
1893	20 158	647	9 652	11 153	

Grossbritannien führte nach dem Statistical Abstract 1891 und den Annual Statements of the Trade of the United Kingdom folgende Mengen Kalisalpeter zollfrei ein und aus. (Wir nehmen die Tabelle, welche mit 1876 beginnt, nur 1885 auf.)

Jahr	Import		Export	
	Menge in Cwts. zu 50,8 kg	Werth in £	Menge in Cwts. zu 50,8 kg	Werth in £
1885	324 737	273 074	38 226	31 506
1890	312 767	282 669	27 727	25 023
1891	278 782	251 021	26 130	28 800
1892	308 381	267 823	31 480	26 267
1893	242 568	213 874	26 520	22 028

Von der Einfuhr kam etwa die Hälfte aus Bengalen; von der andern Hälfte kam der grösste Theil aus Deutschland.

Frankreich führte nach dem Tableau général du Commerce de la France **1891**. 197 folgende Mengen Kalisalpeter ein und aus:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in t	Werth in 1000 Frcs.	Menge in t	Werth in 1000 Frcs.
1890	4 081	1 836	586	292
1891	1 600	720	836	410
1892				

Oesterreich-Ungarn erzeugte im Jahre 1880 (Entwickelung der Industrie in Oesterreich 1848 bis 1888, 18): 1615 t Kalisalpeter, und führte folgende Mengen davon ein und aus (C. v. Ernst in Wien):

Jahr	Menge in 100 kg		Jahr	Menge in 100 kg	
	Einfuhr	Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr
1860	282	3	1890		
1870	2 821	129	1891	27 199	44
1880	2 186	32	1892	28 071	11
1885	1 924	1 044	1893	37 626	15

Russland erzeugte 1879 (Ch. Ind. **1882**. 64) in 48 Salpetersiedereien 59 744 Pud (zu 16,38 kg) Kalisalpeter im Werthe von 389 755 Rubel.

Die Türkei deckt ihren Bedarf an Salpeter aus den Siedereien zu Konia in Kleinasien (H. Grüneberg, Ch. Ind. **1882**. 222).

China führte 1891: 2085 Pikuls Salpeter ein im Werthe von 20 847 Haikun Taels (1 Pikul = 60,478 kg, 1 Haikun Tael = 5 Mark).

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika führen etwa 5000 t Kalisalpeter ein.

Uebersicht des Kalisalpeters nach Schätzung.

Land	Im Jahre 1880				Im Jahre 1890			
	Chilisalpeter konvertirt t	Konversionssalpeter fabrizirt t	Salpeter aus Ostindien t	Kalisalpeter im Ganzen t	Chilisalpeter konvertirt t	Konversionssalpeter fabrizirt t	Salpeter aus Ostindien t	Kalisalpeter im Ganzen t
Verein. Staaten Amerikas	1 908	2 030			3 018	3 245		
Europa	24 575	26 143			43 163	46 412		
Erde	26 483	28 173	25 468	53 645	46 181	49 657	21 111	70 768

Hiernach stellt sich der Verbrauch von Kalisalpeter auf der Erde um das Jahr 1890 angenähert wie folgt:

Produktion aller Länder .	70 768 t
Einfuhr	55 200 t
Ausfuhr	55 200 t
Verbrauch aller Länder .	70 768 t

oder, bei einer Menschenzahl von 1480 Millionen, 0,048 kg auf den Kopf.

Seitdem hat die Produktion und der Verbrauch von Konversionssalpeter bedeutend abgenommen. Denn sowie man nach Einführung des rauchschwachen Schiesspulvers die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass sich dasselbe bewährt, und eine Rückkehr zum Schwarzpulver ausgeschlossen ist, öffneten die Regierungen 1892 ihre Salpetermagazine und brachten dadurch so grosse Mengen Kalisalpeter und selbst Schwarzpulverbestände an den Markt, dass die Fabrikation desselben auf das äusserste eingeschränkt werden musste. Ausführlicheres in Ch. Ind. **1894**. 219.

Kaliumnitrit.

Kaliumnitrit KNO_2 wird aus KNO_3 ebenso dargestellt, wie $NaNO_2$ aus $NaNO_3$, oder durch Schmelzen mit Blei- oder Kupferdrehspähnen.

Calciumnitrat.

Vorkommen und Bildung. Kalksalpeter findet sich in reichlichen Mengen in einigen Höhlen von Venezuela, mit Kalkphosphaten vermischt. Nach Muntz und Marcano (C. r. **108**. 900; Soc. Ch. Ind.

1889. 627) enthält die Salpetererde vom Boden dieser Höhlen 4 bis 30 % Calciumnitrat und 5 bis 60 % Calciumphosphat. Diese Salpeterlager haben sich offenbar aus den Ueberresten, namentlich den Knochen, urweltlicher Thiere gebildet. Man fand Gebilde in der Form der Säugethierknochen, die aber bei Berührung zu Staub zerfielen.

Die venezolanischen Salpeterlager, welche stellenweise bis 10 m dick sind, bilden einen vorzüglichen Dünger, doch könnten sie auch auf Salpeter verarbeitet werden.

Nach Shepard, Treat. on Min. II, hat der in einigen Kalkhöhlen von Kentucky als Efflorescenz gefundene Kalksalpeter die Zusammensetzung $CaN_2O_6 + H_2O$.

Die übrigen Nitrate, welche in der Technik noch Anwendung finden, wie Ammoniumnitrat, Baryumnitrat, Strontiumnitrat u. a., werden nur in sehr kleinen Mengen in chemischen Laboratorien dargestellt. Es sei dieserhalb auf Watt's Dictionary, Fehling's Handwörterbuch der Chemie und Dammer's Lehrbuch der Chemie verwiesen.

Jurisch.

Salpetersäure.

Geschichtliches. HNO_3, im Volksmunde Scheidewasser genannt, war schon den ältesten Alchemisten bekannt. Im 8. Jahrh. beschrieb Geber ihre Darstellung durch Erhitzen eines Gemisches aus Salpeter, Kupfervitriol und Alaun. Durch Zusatz von Salmiak bereitete er Königswasser zum Auflösen des Au. Um 1220 gab Albertus Magnus eine ähnliche Darstellungsweise an, und benutzte HNO_3, um Au von Ag zu scheiden. Im Jahre 1225 stellte Raymund von Lullius HNO_3 fabrikmässig durch Glühen eines Gemisches aus Salpeter und Thon dar (Frémy, Encycl. 5. 334). Später benutzte man statt des Thones calcinirten Eisenvitriol, um bei niedrigerer T. zu arbeiten. Bei diesen Verfahrungsweisen ist aber die Zersetzung des Salpeters nie vollständig, und geht ein grosser Theil der HNO_3 durch Zersetzung in Untersalpetersäure und O verloren. Eine rationelle Fabrikation datirt erst seit der Zeit, da H_2SO_4 billig genug geworden war, um die Anwendung derselben zu ermöglichen.

Vorkommmen und Bildung. HNO_3 findet sich an Basen gebunden in Form von Salpeter an vielen Stellen der Erde und entsteht überall, wo pflanzliche oder thierische Stoffe in lockerer Vertheilung und reichlichem Luftzutritt der Verwesung ausgesetzt sind (siehe S. 293, 304, 305, 313). Kleine Mengen HNO_3 entstehen auch in der Luft durch elektrische Entladungen. Diese Bildungsweise haben Frémy und Becquerel künstlich nachgeahmt (Monit. ind. **7**. 526; Ch. Ind. **1881**. 146). Ueber den Gehalt des tropischen Regenwassers an Nitraten vergl. A. Müntz und V. Marcano (C. r. **108**. 1062; **114**. 184)

Fabrikation der Salpetersäure.

Als Rohmaterialien zur Fabrikation der HNO_3 dienen allgemein nur Chilisalpeter und H_2SO_4. Nach der Formel:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

würden 85 kg $NaNO_3$ theoretisch 49 kg H_2SO_4 erfordern, und 71 kg Na_2SO_4 und 63 kg HNO_3 liefern. Diese Reaktion findet aber nicht direkt statt, denn sie könnte nur in höherer T. eintreten, in welcher ein beträchtlicher Theil der HNO_3 sich in N_2O_4 und O zersetzt. Durch Kondensation der entwickelten Dämpfe würde man rothe, rauchende Salpetersäure erhalten.

Bei niedrigerer T., bei welcher diese Zersetzung noch nicht stattfindet, entsteht aber kein Sulfat, sondern Natriumbisulfat, wodurch bei äquivalenten Mengen nur die Hälfte des Salpeters zersetzt würde. Man hätte daher doppelt so viel H_2SO_4, als in obiger Formel, anzuwenden: $NaNO_3 + H_2SO_4 = HNaSO_4 + HNO_3$.

Obgleich dies die Hauptreaktion ist, nach welcher die Fabrikation

der HNO_3 stattfindet, so verläuft dieselbe doch nicht ganz glatt, besonders da man fast nie die ganze ihr entsprechende Menge H_2SO_4 anwendet. Wenn man Salpeter mit H_2SO_4 vermischt und langsam erh., so sind die zuerst entstehenden Dämpfe immer durch Untersalpetersäure gefärbt, etwa nach der Formel:

$$4\,NaNO_3 + 4\,H_2SO_4 = 4\,HNaSO_4 + 2\,HNO_3 + H_2O + N_2O_4 + O.$$

Sehr bald werden aber die Dämpfe farblos und es findet dann bei etwa 130 bis 135° die Hauptreaktion statt. Sobald dieselbe nachlässt, werden die Dämpfe bei stärkerem Erhitzen wieder gefärbt, indem das saure Sulfat auf noch unzersetzten Salpeter einwirkt:

$$2\,HNaSO_4 + 2\,NaNO_3 = 2\,Na_2SO_4 + H_2O + N_2O_4 + O.$$

Von diesen beiden Nebenreaktionen wird die erstere zum Theil dadurch verursacht, dass die im Ueberschuss vorhandene H_2SO_4 wasserentziehend auf die HNO_3-Dämpfe wirkt und dieselben dadurch zum Zerfallen bringt; die letztere durch die hohe T., in welcher Salpetersäuredampf nicht mehr bestehen kann.

Um diese unerwünschten Nebenreaktionen möglichst einzuschränken, wendet man nicht konz. H_2SO_4 an, sondern höchstens solche von 59 bis 61,5° Bé. (140 bis 148° Tw.), wie man sie aus dem Gloverthurm oder Bleipfannen erhält, und ausserdem einen Ueberschuss von 20 bis 50 % über die theoretische Menge, um die Zersetzung bei niedriger T. zu vollenden. Nur zur Darstellung der HNO_3 vom SG. 1,5 wendet man H_2SO_4 von 66° Bé. an.

Ueber die Zersetzung von Natronsalpeter durch H_2SO_4 hat Volney (Am. Ch. Soc. 1891. 13. 246) folgende Beobachtungen mitgetheilt:

T.	Farbe der übergehenden Salpetersäure	SG. der Salpetersäure bei 15°
77 bis 90°	farblos	1,5193
94 bis 109	gelb	1,505
117 bis 122	leicht gelb	1,420
130 bis 135	farblos	—

Bis etwa zum Jahre 1850 benutzte man noch vielfach den ostindischen Kalisalpeter zur Darstellung von HNO_3, und zwar nahm man die Zersetzung in Glasretorten vor, die man mit etwa 12 kg Salpeter beschickte. Dieselben sind z. B. in Frémy's Encycl. 5. 340 beschrieben und abgebildet. Als sich jedoch das Bedürfniss einstellte, HNO_3 in grossen Mengen zu fabriziren, und man zur ausschliesslichen Anwendung des Natronsalpeters überging, fing man seit etwa 1855 an, die Glasretorten durch gusseiserne Gefässe zu ersetzen.

Die Anwendung des Natronsalpeters bietet folgende Vortheile:

1. Der Preis des Natronsalpeters ist nur etwa die Hälfte bis zwei Drittel desjenigen des Kalisalpeters.

2. Aus 100 kg Natronsalpeter kann man theoretisch 63,53 kg N_2O_5 in Form von Salpetersäure gewinnen, aus 100 kg Kalisalpeter aber nur 53,465 kg.

3. Das Natriumbisulfat gibt seine Säure leichter ab, als das Kaliumbisulfat, so dass die Reaktion in niedrigerer T. beendigt werden kann.

Die ältere Form der gusseisernen Retorten, die auch gegenwärtig in vielen Fabriken noch in Gebrauch ist, besteht in liegenden Cylindern, die so eingemauert sind, dass sie von der Flamme frei umspült werden. Die vordere Oeffnung des Cylinders ist entweder flanschenartig erweitert oder hat im Inneren einen ringförmigen Anschlag für die Schlussplatte aus Gusseisen oder Thon. Der Anschlag ist jedoch an der tiefsten Stelle ausgekehlt, um das saure Sulfat völlig abfliessen zu lassen. Der Cylindermantel selbst ist an dieser Stelle etwas verlängert, um den Ausfluss frei vom Mauerwerk zu bewirken. Das hintere Ende des Cylinders ist entweder mit dem Mantel in einem Stück gegossen oder offen, und wird dann wie die vordere Oeffnung durch eine Platte geschlossen.

Die Vorderplatte des Cylinders wird zur Beschickung entfernt, besitzt eine Oeffnung, um H_2SO_4 unter hydraulischem Verschluss einfliessen zu lassen, und ein Schauloch. Die entwickelten Dämpfe werden durch ein Loch in der Hinterplatte nach dem Kondensationsapparat abgeleitet.

Diese Cylinder sind in vielen Technologien abgebildet, z. B. in Frémy, Encycl. 5. 342; Lunge, Sulphuric acid **1891**. 87.

Die Einmauerung dieser Cylinder ist entweder derart, dass jeder seine eigene Feuerung hat, oder dass man je zwei neben einander liegende Cylinder durch eine gemeinsame Feuerung heizt. Eine Ausmauerung der oberen Cylinderhälfte hat man als unzweckmässig verlassen (Lunge, Sulphuric acid **1891**. 88).

Die gebräuchlichen Dimensionen dieser Cylinder sind folgende: 1,65 m Länge, 0,65 m Durchmesser und 35 bis 40 mm Gussstärke. Man beschickt dieselben mit 75 bis 76 kg Chilisalpeter und etwa 80 kg H_2SO_4 von 60° Bé. Eine Operation dauert 12 bis 19 Stunden.

In einer grossen Fabrik in Nordfrankreich waren 1882 schon seit mehreren Jahren Cylinder im Gebrauch von 2 m Länge, 73 cm innerem Durchmesser und 3,5 cm Gussstärke. Die Hinterwand war zum Schutz der Endplatte ausgemauert. Je zwei Cylinder hatten eine gemeinsame Feuerung etwa 50 cm im Quadrat. Um 6 Uhr morgens wurde die Frontplatte der Cylinder geöffnet, das saure Sulfat herausgezogen und jeder Cylinder (früher mit 90 kg) mit 120 kg Chilisalpeter beschickt. Alles dies, das Einsetzen und Dichten der Frontplatte dauerte bis 7½ Uhr. Um diese Zeit wurde die in Pb-Kästen abgemessene Menge H_2SO_4 einfliessen gelassen und Feuer gemacht. Die sich entwickelnden Dämpfe traten durch ein in jede Hinterwand eingekittetes Glasrohr in ein beiden Cylindern gemeinsames Bombon, und von hier, so lange sie roth gefärbt waren, durch hydraulischen Verschluss in eine Reihe von acht Bombons; sobald sie aber farblos und zugleich sehr viel heisser wurden, durch ein anderes Kniestück in eine danebenstehende Reihe von acht Bombons. Beide Bombonreihen vereinigten sich wieder in einem gemeinsamen Bombon oder liessen ihre Gase direkt in einen kleinen Gay-Lussac von etwa 4 m Höhe eintreten. Die Bombons wurden bis zu verschiedenen Höhen mit H_2O beschickt und während Mittag bis Abend dreimal mit Hebern theilweise entleert. Das Feuer wurde während der Nacht durch einen Mann unterhalten und um 3 Uhr morgens erlöschen gelassen. Man erhielt etwa 45% rothe und 55% wasserklare HNO_3.

Es ist jedoch nicht absolut nöthig, geschlossene Cylinder anzuwenden. In einer süddeutschen Fabrik benutzte man 1881 überwölbte Tröge aus Gusseisen von 2 m Länge, 0,75 m Breite und 0,4 m Tiefe, welche in Reihen von 12 neben einander eingemauert waren. Eine Operation dauerte 24 Stunden. Man wendete 1,74 Aequivalente H_2SO_4 auf das $NaNO_3$ an.

Ausser den Cylindern und Trögen wendet man auch Töpfe an (marmites), die man derartig einmauert, dass die Flamme auch den Deckel erh. Beschreibungen und Abbildungen derselben finden sich in Frémy's Encycl. 5. 344, und Lunge, Sulphuric acid **1891**. 88. Diese Töpfe besitzen oben eine Beschickungsöffnung, welche durch eine Platte verschlossen wird, einen Rohrstutzen zum Einfliessenlassen der H_2SO_4, ein Austrittsrohr für die Dämpfe, und unten ein seitliches Abflussrohr für das saure Sulfat. Ein solcher Topf von 1,30 m Durchmesser und 1,50 m Höhe wurde mit 250 kg Chilisalpeter beschickt und in 12 bis 14 Stunden abgetrieben.

Neuerdings sucht man diese Töpfe immer grösser zu machen, um mit annähernd demselben Arbeitslohn grössere Mengen HNO_3 zu fabriziren. Ein Topf von 1,524 m innerem Durchmesser und eben solcher Höhe und etwa 5 cm Gussstärke wird mit 457 kg Chilisalpeter beschickt und in 16 bis 18 Stunden abgetrieben. In grossen, modernen Fabriken macht man jetzt die Töpfe so gross, dass sie eine Beschickung von 610 kg Chilisalpeter und 660 kg H_2SO_4 66° Bé. (96,4% H_2SO_4) aufnehmen können (Guttmann, Z. angew. Ch. **1891**. 238). Eine solche Beschickung wird dank den vervollkommneten Kondensationseinrichtungen in 10 bis 11 Stunden abdest.

Oskar Guttmann (Soc. Ch. Ind. **1893**. 203) benutzt eine Retorte, welche wegen der Grösse der Gussstücke aus drei Theilen zusammengesetzt ist, Fig. 61. Die untere halbkugelige Schale nimmt die Mischung aus 12 bis 14 Cwt. Chilisalpeter und konz. H_2SO_4 auf, der ringförmige Aufsatz dient dazu, dem Schaum Steigeraum zu gewähren; der Deckel schliesst die Retorte und ist mit Oeffnungen versehen, um die Beschickung einzubringen und die Dämpfe abzuleiten. Diese Theile sind mit Rostcement gedichtet. Die nach innen vorspringenden Flanschen dienen dazu, das Steigen des Schaumes zu brechen, und die Säure, welche im oberen Theil etwa kondensirt, nicht an den Wänden herunter laufen, sondern sie auf die Beschickungsmasse tropfen zu lassen. Die Retorte ruht auf einer kleinen Basis, welche mit dem Ausflussrohr für das saure Sulfat verbunden ist, und wird seitlich durch Mauerleisten gehalten. Die Einmauerung und Ueberwölbung ist so eingerichtet, dass die Flamme die ganze Retorte umspült. Gewöhnlich werden vier solcher Retorten zu einer Gruppe vereinigt, von denen je zwei ihre Dämpfe an einen Guttmann-Rohrmann'schen Kondensationsapparat abgeben.

Der Apparat zur Kondensation der HNO_3 hat folgende Entwickelung durchgemacht: In den älteren Fabriken hat man für je zwei, eine Beschickung von 75 kg Salpeter aufnehmende Cylinderretorten, die zusammen arbeiten, zwei Reihen von je 8 bis 9 Kondensationstöpfen (Bombons), die auf gleicher Höhe stehen. In die Hinterwand jeder Retorte ist ein etwa 40 cm langes Glasrohr eingekittet, um die Farbe der Dämpfe zu beobachten. Beide Glasröhren münden in einen Sammeltopf, aus welchem die Dämpfe, je nachdem sie roth oder farblos sind, in die eine oder die andere Batterie geleitet werden. Die Austrittsgase aus den Topfreihen gelangen in einen kleinen, mit Koks gefüllten Thurm von 3 bis 5 m Höhe, und aus diesem in einen Schornstein. Der Koksthurm wird entweder mit H_2SO_4 oder mit H_2O gespeist. Im ersteren Falle entsteht nitrose Säure, welche man zur H_2SO_4-Fabrikation nimmt, im zweiten schwache HNO_3, die

man beliebig verwenden kann. Alle Töpfe, Verbindungsröhren und der Körper des Thurmes sind aus Thon. Abbildungen dieses Apparates finden sich in den meisten älteren Technologien. Die Töpfe werden zu verschiedenen Höhen mit H_2O oder schwacher Thurmsäure beschickt, um die Kondensation der HNO_3 zu erleichtern. Die HNO_3 wird dann, so wie sie die bei diesem Betriebe gewöhnlich erstrebte Konzentration von 32 bis 38° Bé. erlangt hat, aus den einzelnen Töpfen durch Glasheber abgezogen. Die Töpfe haben dazu ausser den beiden Verbindungs-

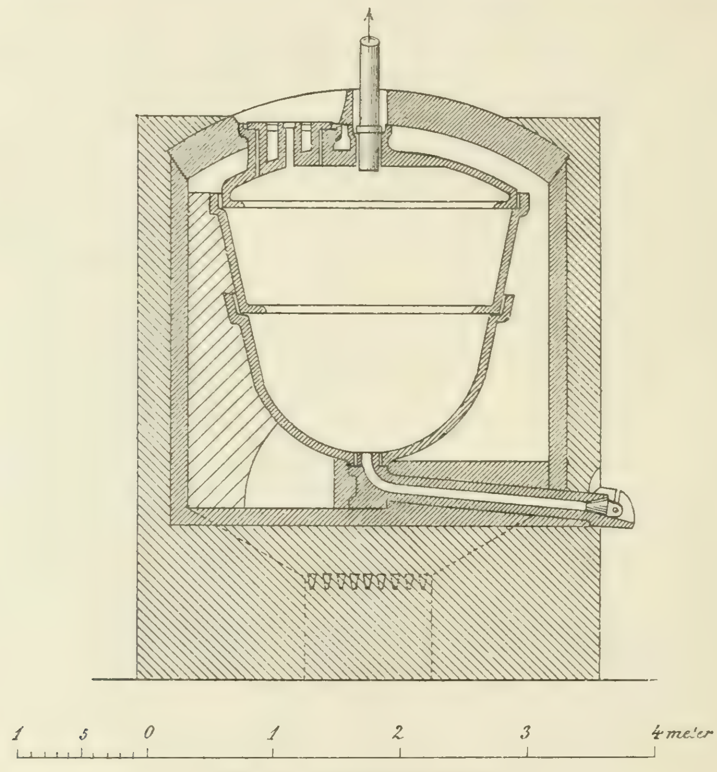


Fig. 61. Guttmann's Retorte.

hälsen noch eine dritte Oeffnnng, welche mit einem Stopfen verschlossen werden kann. Für grössere Retorten, z. B. die gusseisernen Kessel, welche 450 kg Salpeter aufnehmen, braucht man Batterien von 16 bis 24 Bombons.

Die erste Abänderung dieses Apparates bestand darin, dass man die Kondensationstöpfe terrassenförmig aufstellte und mit heberförmigen Ueberläufen versah, derart, dass die HNO_3 dem Gasstrom entgegenfloss. Bei dieser Einrichtung konnte man auch die schwache Säure aus dem Thurme, sobald sie ganz klar abfloss, in die Topfreihen treten lassen. Aus dem tiefsten Kondensationstopfe wurde die starke HNO_3 in Flaschen abgezogen. Solche Kondensationsgefässe werden z. B. von Ernst March Söhne in Charlottenburg geliefert und sind auch in Frémy's Encycl. 5. 346 abgebildet.

In neueren Fabriken ersetzt man einen Theil dieser sehr vielen Raum einnehmenden Topfbatterien durch Kühlschlangen aus Thon. Auch die letzteren werden von March Söhne in Charlottenburg, ferner von Fikentscher in Zwickau i. S., L. Rohrmann in Krauschwitz O.L. und der Aussiger Fabrik geliefert.

In einer solchen Einrichtung ersetzt man die Glasröhre, durch welche die Dämpfe aus der Retorte in den Kondensationsapparat gelangen, da sie bei dem häufigen Temperaturwechsel leicht springt, durch ein Thonrohr, und beurtheilt den Gang der Dest. an der Farbe der in der ersten Vorlage kondensirten Säure. Von hier aus treten die Dämpfe in ein Schlangenrohr aus Thon mit etwa sechs Windungen, welches von aussen durch kaltes H_2O gekühlt wird. Die hierin kondensirte HNO_3 wird unter hydraulischem Verschluss abgezogen, wobei man eine Trennung zwischen rother und farbloser Säure vornehmen kann. (Für die letztere eine besondere Kühlschlange aufzustellen, ist nicht rathsam, da dieselbe beim Umschalten in Folge der plötzlichen Temperaturerhöhung leicht springt.) Die hier nicht kondensirten Dämpfe treten in zwei oder drei Kondensationstöpfe und dann in den Waschthurm, aus welchem sie mit oder ohne künstlichen Zug in den Schornstein gelangen. G. Lunge gibt in Sulphuric acid **1891**. 93 die Abbildung einer solchen Einrichtung.

Als Waschthurm benutzt man entweder einen kleinen Gay-Lussac- oder einen Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurm, von welchem Lunge an angeführten Stellen eine verkürzte Abbildung zeigt.

Göbel (D. 220. 241) schlug vor, die Dämpfe aus der Retorte in eine lange, gerade Glasröhre zu leiten, welche, an beiden Enden aufgebogen, in kaltem, fliessendem H_2O lag.

Auch Luftkühlung in Glasröhren ist vorgeschlagen worden, wie man sie für Chlorwasserstoff- und Chlorgas anwendet.

Alle bisher beschriebenen Kondensationsapparate scheinen aber von dem neuesten Guttmann-Rohrmann'schen Apparate in jeder Beziehung übertroffen zu werden. Oskar Guttmann in London und Ludwig Rohrmann in Krauschwitz, D.R.P. Nr. 63799 v. 23. Juni 1891; Ch. Ind. **1892**. 438; Z. angew. Ch. **1892**. 552, benutzen Luftkühlung in 2,5 m hohen dünnwandigen Thonröhren, die derart verbunden sind, dass die kondensirte HNO_3 so rasch wie möglich der Berührung mit den in den Gasen enthaltenen Verunreinigungen entzogen wird. Statt der älteren Formen des Apparates, welche in der Patentschrift, an angeführten Stellen und in Lunge, Sulphuric acid **1891**. 890, abgebildet sind, geben wir hier in Fig. 62 die Abbildung der neuesten Form nach O. Guttmann (Z. angew. Ch. **1893**, Heft 2).

Die Retortengase treten bei *A* in ein System von 20 senkrechten Thonröhren *a* von 2,5 m Höhe, 125 mm äusserem Durchmesser und 8 mm Wandstärke ein, welche oben durch Kniestücke *b* mit einander verbunden sind. Die unteren Verbindungen werden durch die Kammern eines geneigt gelegten Rohres *c* hergestellt. In diesen Kammern sammelt sich die kondensirte HNO_3 an, wird aber durch die Bogenröhrchen *d* unterhalb jeder Kammerwand sofort abgeleitet und in dem Sammelgefäss *F* aufgefangen. Das letztere ist mit einem Entlüftungsrohr *f* versehen. In den Bogenröhrchen bleibt immer Säure stehen, wodurch die Gase gezwungen werden, nur durch die aufrechten Kühl-

röhren von einer Kammer in die nächste überzutreten. Die nicht kondensirten Dämpfe gelangen bei *B* in einen Lunge-Rohrmann-schen Plattenthurm *H* von 3 m Höhe und 80 cm äusserem Durchmesser mit etwa 36 horizontalen, durchlöcherten Platten im Innern. Dieser Thurm wird entweder mit H_2SO_4 von 142 bis 152° Twaddell oder mit H_2O gespeist. Die hierin aufgefangenen nitrosen Verbindungen kommen aber, da Guttmann nur sehr starke HNO_3 darstellt, auf das Verlustkonto.

Die nicht absorbirten Endgase verlassen den Thurm oben, passiren das Schauglas *i*, den Wasserabscheider *J* und ziehen durch das Rohr *K* nach dem Kamin ab.

In der Zeichnung ist auch noch bei *D* die Stellung des Heissluft-

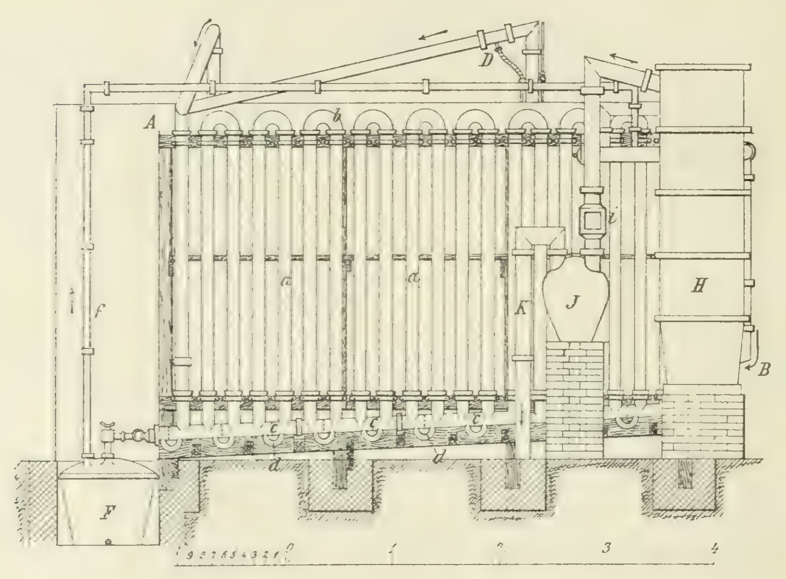


Fig. 62. Guttmann's Kondensationsapparat.

Injektors von Rohrmann, D.R.P. Nr. 60754, angegeben. Die Einrichtung desselben entsprang aus folgender Erwägung:

Bei der Dest. von HNO_3 lässt sich die Bildung von Untersalpetersäure nicht vermeiden, und zwar entsteht um so mehr Untersalpetersäure, je stärkere Säure man erzielen will. Um diese Untersalpetersäure aus dem Kondensationsprodukte zu entfernen, benutzte man früher, und auch vielfach noch jetzt, ein sogen. Bleichverfahren: Man blies durch die erwärmte rothe Säure einen Luftstrom hindurch, wodurch die Untersalpetersäure und auch der grösste Theil der etwa vorhandenen HCl verjagt und eine wasserhelle Säure erhalten wurde. Hierdurch entsteht aber immer ein kleiner Verlust.

Untersalpetersäure lässt sich aber durch Luft und H_2O wieder in HNO_3 überführen. Die Retortengase enthalten bei Anwendung konz. H_2SO_4, wie man sie benutzt, um hoch konz. HNO_3 darzustellen, etwa 90% HNO_3-Dampf, 2 bis 3% Untersalpetersäure und 7 bis 8% Wasserdampf. Diesem Dampfgemisch führt Rohrmann möglichst bald

nach Austritt aus der Retorte, also ehe noch irgend welche Kondensation stattfinden kann, mittelst des Injektors D auf 70 bis 80° vorgewärmte Druckluft zu. Hierdurch wird eine so reichliche Umwandlung der Untersalpetersäure in HNO_3 bewirkt, dass das Kondensationsprodukt etwa 96% HNO_3 und nur 1% N_2O_4 enthält. Dieser Injektor bietet ausserdem noch folgende Vortheile: Der Zug im System wird verstärkt und die Retorte entlastet, so dass die Dest. in etwas niedrigerer T. stattfindet, wodurch Kohlen gespart werden. Gleichzeitig wird weniger H_2O verdampft, und da auch durch die Ueberführung der Untersalpetersäure in HNO_3 H_2O gebunden wird, so ist dadurch die Möglichkeit geschaffen, höchst konz. HNO_3 direkt und nahezu rein darzustellen. In dem Luftkühler werden etwa 95% der HNO_3 kondensirt, während 5% in den Waschthurm treten. Indem man hier den H_2O-Einlauf beschränkt, kann man nach Guttmann aus dem Thurme HNO_3 bis zu 40° Bé. erzielen.

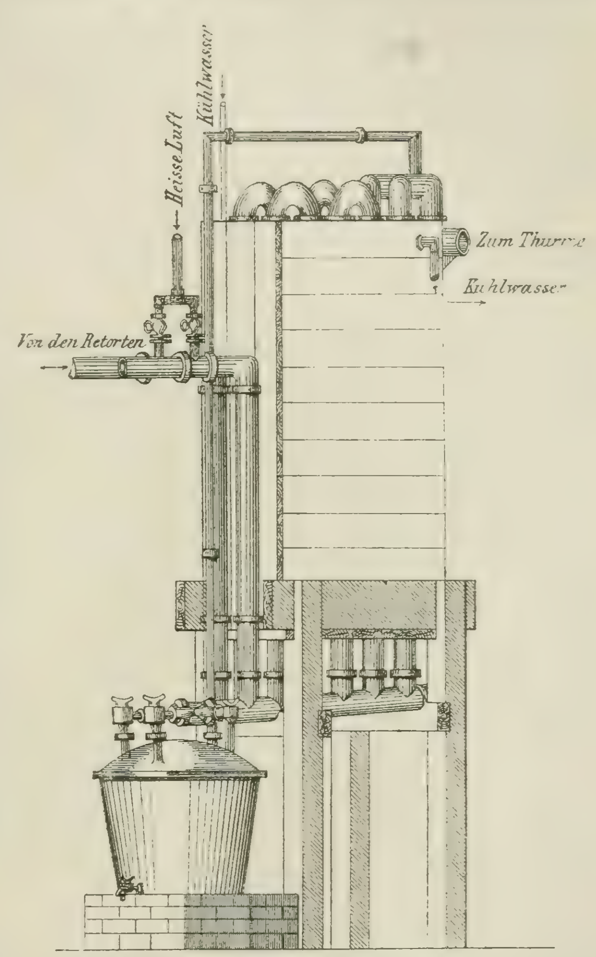


Fig. 63. Guttmann's Kondensator.

Wenn man an Raum sparen will, so kann man den Luftkühler auch durch einen Wasserkühler ersetzen. Guttmann beschreibt an derselben Stelle einen Doppelkondensator mit Wasserkühlung, in welchem die 20 Röhren der vorigen Anlage auf 5 herabgesetzt sind, Fig. 63.

Dieser Apparat war für zwei Retorten von je 600 kg Salpeterfüllung seit drei Monaten in ununterbrochenem Betriebe und lieferte gute Resultate. Die Rohre sind allseitig von einem Holzkasten umschlossen und durch 13 mm dicke Gummiringe gedichtet. Der Holzkasten wird unten mit kaltem H_2O gespeist, welches oben abfliesst. In diesem Apparate wurden 98% der theoretischen Menge HNO_3 als starke Säure mit etwa 96% HNO_3 kondensirt, während nur 2% in

den Plattenthurm gelangten. Der Kohlenverbrauch stellte sich auf 125 kg für die Beschickung oder ungefähr auf 1 kg für 3,5 kg hoch konz. Säure. An Kühlwasser wurden stündlich 150 bis 200 l und an warmer Pressluft von 4 Atm. Spannung etwa 2 cbm verbraucht. Die Dauer einer Dest. konnte auf 9 bis 11 Stunden herabgesetzt werden. Der ganze Doppelkondensator nimmt nur einen Raum von 2,45 m Länge, 0,95 m Breite und 4,25 m Höhe ein und kostet vollständig nur 1800 Mk.

Gleich günstige Ergebnisse erzielt Guttmann auch bei Herstellung mindergrädiger HNO_3. Um völlig wasserklare HNO_3 darzustellen, genügt es, eine Abzweigung des Warmluftrohres in das Sammelgefäss zu führen, um auch die letzten Spuren Untersalpetersäure daraus zu verjagen.

Alle Dichtungsstellen im Guttmann-Rohrmann'schen Apparat liegen entweder horizontal oder sind so gestellt, dass ein Lecken gar nicht vorkommt. Alle Röhren sind derart gehalten, dass sie sich bei T.-Wechseln frei ausdehnen oder zusammenziehen können.

Die Stärke der H_2SO_4, welche man zur Zersetzung des Salpeters anwendet, hängt davon ab, wie stark die darzustellende HNO_3 sein soll. In den meisten Fällen nimmt man H_2SO_4 von 1,718 SG. (60,3° Bé.), wie sie aus dem Gloverthurm oder durch Eindampfen von Kammersäure in Bleipfannen erhalten wird: erfahrungsmässig schäumt dann die Mischung am wenigsten, so dass die Retorten ziemlich hoch angefüllt werden können. Die mittlere Konz. der so erhaltenen HNO_3 schwankt nach der Menge der aufgewendeten H_2SO_4 und der T., bei welcher die Dest. bewirkt wird, zwischen 1,38 und 1,41 SG. (40 bis 42° Bé.). Zur Darstellung schwächerer Säure (32 bis 38° Bé.) beschickt man die Vorlagen — wie erwähnt — mit etwas H_2O oder schwacher Thurmsäure.

Zur Fabrikation hochgrädiger HNO_3 (48 bis 49° Bé.) wendet man konz. H_2SO_4 mit 94 bis 96 % H_2SO_4 an, und zwar erreicht Guttmann so hochgrädige HNO_3 bereits mit ungetrocknetem Chilisalpeter.

Um endlich die höchst konz. HNO_3 von 1,52 SG. (49,4° Bé.), welche fast reine HNO_3 ist, darzustellen, gebraucht man Cl-frei gewaschenen und getrockneten Chilisalpeter und H_2SO_4 höchster Konzentration (66° Bé.). Von letzterer hat man einen grossen Ueberschuss anzuwenden und die Dest. bei möglichst niedriger T., d. h. im Vakuum, vorzunehmen.

Die von Guttmann erhaltene Rohsalpetersäure (Z. angew. Ch. 1891. 239) erwies sich als frei von Cl, J und H_2SO_4, zeigte eine Dichte von 1,515 bis 1,525 und enthielt

94,42 bis 95,25 % HNO_3
1,88 „ 2,11 „ N_2O_4
0,0002 % PbO } = 0,003 % Rückstand
0,0028 „ Fe_2O_3 }
Rest H_2O

In den neuesten Apparaten steigt der Gehalt, wie erwähnt, auf 96 % HNO_3 und nur 0,75 bis 1 % N_2O_4.

Ueber die Kitte, welche man in der HNO_3-Fabrikation gebraucht, liegen folgende Angaben vor: In einer nordfranzösischen Fabrik dichtete man die Frontplatten der Cylinder mit einer Mischung aus Lehm und Pferdemist. Sorel erwähnt

eine Mischung aus trockenem, gepulvertem Thon und Leinöl. Zum Dichten der Hinterplatten benutzt man den bekannten Eisenkitt aus 100 Gew.-Thln. Drehspänen von Gusseisen oder Eisenfeilen, 5 Schwefelblumen und 5 Salmiak, der mit etwas H_2O oder Essig angefeuchtet wird. Dieser Kitt erhärtet rasch und widersteht der Wirkung der Säure und Wärme sehr gut. Soll derselbe weniger hart werden, so vermischt man ihn noch mit Ziegelsteinmehl.

Um die Verbindungsarme der Bombons und andere Röhren zeitweilig zu dichten, bereitet man nach Sorel (Frémy 5. 343) eine Lsg. aus 5 kg kochendem Leinöl, 2 kg S und 2 kg klein geschnittenen Kautschukstücken, welcher man, sobald sie homogen geworden ist, so viel Baryumsulfat zufügt, dass man eine plastische Masse erhält, die man noch heiss in die Fugen eindrückt. Nach Lunge (Sulphuric acid **1891**. 90) werden in 5 kg heissem Leinöl 8 g S und 1 kg Kautschuk zur Lsg. gebracht; diese wird mit gemahlenem Schwerspath in einem eisernen Mörser zu homogener Masse geknetet, welche der Säure gut widersteht, und auch nach dem Erkalten noch eine gewisse Elastizität besitzt.

Ein anderer Zement, welcher sehr hart wird, besteht aus einer Mischung aus Asbest und Natriumsilikatlsg.

Zur Versendung der HNO_3 in Flaschen dichtet man die Stöpsel mit Leinsamen und H_2O, oder bei ganz reiner Säure mit geschmolzenem S.

Der Salpeterkuchen. Der Rückstand, welcher bei der Fabrikation der HNO_3 in den Retorten zurückbleibt, ist ein wechselndes Gemisch aus Natriumsulfat und Natriumbisulfat, Na_2SO_4 und $HNaSO_4$, mit mancherlei Beimischungen. Dieser Rückstand wird in Deutschland saures Sulfat, Bisulfat oder Salpeterkuchen, in England Nitre-Cake und in Frankreich Sulfate de Nitrate genannt. Man bezeichnet die Menge H_2SO_4, welche in ihm mehr enthalten ist, als der Formel Na_2SO_4 entspricht, als „freie Säure“.

Wenn man zur Zersetzung des Salpeters nur 1 bis etwa 1,20 Aequivalente H_2SO_4 anwendet, so ist der Rückstand sehr strengflüssig und verursacht Mühe, um ihn aus der Retorte zu entfernen. Wenn man mehr H_2SO_4 anwendet, etwa bis zu 1,9 Aequivalenten, so ist der Rückstand zwischen 200° und 130° flüssig. Er wird dann einfach aus der Retorte abfliessen gelassen und in flachen, eisernen Töpfen aufgefangen, in denen er zum „Salpeterkuchen“ erstarrt.

Mac Culloch (Ch. N. 1873. 27. 125) theilt folgende Analyse des durchschnittlichen englischen Nitre-Cake mit

Natriumsulfat	82,25 %
Freie Schwefelsäure, H_2SO_4	17,15 „
Eisenoxyd und Thonerde	1,30 „
Wasser	0,24 „
	100,94 %.

Ein sehr strengflüssiger Salpeterkuchen, welcher in der Fabrik von James Muspratt and Sons in Widnes 1873 aus Versehen durch ungenügenden H_2SO_4-Zusatz entstanden war, gab dem Verfasser folgende Analyse:

Natriumsulfat	80,69 %
Freie Schwefelsäure, H_2SO_4	0,69 „
Eisenoxydsulfat, $Fe_2S_3O_{12}$	7,25 „
Calciumsulfat	4,01 „
Chlornatrium	0,17 „
Natriumnitrit, $NaNO_2$	0,10 „
Natriumnitrat und Verlust	1,86 „
Sand und Thon	5,23 „
	100,00 %.

In den nordfranzösischen Fabriken zeigte das Sulfate de Nitrate während der Jahre 1876 bis 1882 folgende Zahlen:

	Kleinste Zahlen:	Grösste Zahlen:	Mittel:	Oktober 1882:
Natriumsulfat (als Diff.) . .	81,19 %	89,90 %	85,88 %	84,4 %
Freie Schwefelsäure, H_2SO_4 .	9,9 „	18,30 „	13,80 „	15,6 „
Eisenoxyd	0,2 „	0,41 „	0,30 „	— „
Natriumnitrat	0	0,10 „	0,02 „	— „
			100,00 %	100,0 %.

In süddeutschen Fabriken wird der Salpeterkuchen gewöhnlich zu 70 % Natriumsulfat und 30 % freier H_2SO_4 angenommen, er enthält aber 34 bis 36 %, durchschnittlich 35 %, der letzteren. In einer rheinischen Fabrik steigt der Gehalt an freier H_2SO_4 sogar bis auf 40°. Diesen Gehalt scheint neuerdings auch O. Guttmann in London zu erreichen (Z. angew. Ch. **1891**. 238).

Der Salpeterkuchen wird gewöhnlich in kleine Stücke zerschlagen, mit Kochsalz gemischt und in einem Sulfatofen auf Sulfat verarbeitet. In einer nordfranzösischen Fabrik hat man gefunden, dass dabei (der Salpeterkuchen enthielt 16 bis 18 % freie H_2SO_4) etwa ein Drittel der freien Säure verdampft wird, ehe sie sich mit dem NaCl zu Na_2SO_4 und HCl umsetzen kann. Man sollte daher den Salpeterkuchen nur in gemahlenem Zustande verarbeiten oder denselben schon in der Sulfatschale als Ersatz eines Theiles der H_2SO_4 dem Kochsalz zufügen. Ein kleiner Theil des Bisulfats dient auch zur Fabrikation von rauchender H_2SO_4 und Schwefelsäureanhydrid. Ein anderer Theil der Salpeterkuchen wird von den Fabrikanten von Champagnerflaschen direkt verschmolzen. Dieselben benutzen ein Sulfat mit 30 % freier H_2SO_4, weil sie nur auf diese Weise Flaschen von homogenem Glase erhalten zu können glauben, welche grossen Druck aushalten.

Reinigung der rohen Salpetersäure. Die rohe HNO_3 ist fast immer durch Untersalpetersäure und HNO_2 mehr oder weniger stark rothgefärbt und enthält Cl, (mitunter auch J), H_2SO_4 und Fe-haltigen Verdampfungsrückstand. Die zuerst überdestillirende Menge ist am stärksten durch Cl verunreinigt, weil das im Salpeter enthaltene NaCl sich auf Zufügung von H_2SO_4 sofort zersetzt, und wird daher häufig getrennt aufgefangen. Die später überdestillirende HNO_3 enthält sehr viel weniger Cl, kann dagegen mit steigenden Mengen H_2SO_4 verunreinigt sein, wenn man die Retorte zu heiss werden lässt. Um diese Verunreinigung zu vermeiden, braucht man nur einen so grossen Ueberschuss an H_2SO_4 zur Zersetzung des Salpeters anzuwenden, dass die Dest. in einer T. weit unter dem S. der H_2SO_4 beendigt wird (130 bis 200°).

Die Reinigung der rohen HNO_3 von farbigen Verbindungen und Cl wurde früher durch Erhitzen derselben auf 85° bewirkt, wodurch sie nach einiger Zeit farblos wurde, und geschieht jetzt fast allgemein in der Weise, dass man dieselbe erwärmt, z. B. im Wasserbade, und einen warmen Luftstrom hindurchbläst (Bleichen der HNO_3). Hierdurch werden nicht nur Untersalpetersäure und N_2O_3, sondern

auch das Cl ausgetrieben, so dass eine völlig wasserhelle Säure zurückbleibt. Die Dämpfe werden in einen Waschthurm geleitet.

Die Ausführung dieses Bleichverfahrens wird in verschiedener Weise mit der eigentlichen Fabrikation verbunden.

Lunge hat (Sulphuric acid **1891**. 93) eine solche Einrichtung abgebildet, wobei die Belastung der Retorte durch einen am Ende des ganzen Systems angebrachten Exhaustor ausgeglichen wird.

R. Hirsch (D.R.P. Nr. 46096 v. 29. April 1888; Ch. Ind. **1889**. 245), lässt die rohe HNO_3 durch ein im Wasserbade auf 80° erwärmtes Schlangenrohr von acht Windungen herabfliessen, während gleichzeitig von unten Luft in die Schlange geleitet wird. Dadurch werden die nitrosen Dämpfe aus der rohen Säure fortgenommen, so dass unten eine farblose reine Säure mit etwa 60° abfliesst. Man kann dieselbe durch eine Kühlschlange fliessen lassen und dann sofort auf Flaschen ziehen. In einer solchen Schlange kann man im Tage mehrere tausend kg HNO_3 bleichen.

Dasselbe Verfahren dient auch dazu, aus der Abfallsäure der Nitroglycerin- und Nitrobenzolfabrikation HNO_3 zu gewinnen, indem man statt der gewöhnlichen Luft auf 150° erhitzte Luft oder Wasserdampf von unten in das Schlangenrohr einbläst, während die Mischsäure darin herabfliesst und unten als ziemlich reine H_2SO_4 mit 140° austritt. Die entweichenden Dämpfe werden in bekannter Weise kondensirt. A. Erouard, D.R.P. Nr. 62714 v. 29. Sept. 1891 vermischt die Abfallsäure mit einem wasserentziehenden Mittel, wie H_2SO_4, $CaCl_2$- oder $MgCl_2$-Lauge, und destillirt dann die HNO_3 ab.

Die chemische Fabrik Griesheim (D.R.P. Nr. 59099 v. 17. Jan. 1891; Ch. Ind. **1891**. 472; E.P. 891 v. 17. Jan. 1891; Soc. Ch. Ind. **1891**. 1006) schaltet zwischen Retorte und einem beliebigen Rückflusskühler ein Sammelgefäss ein, welches alle im Kühler kondensirte Säure aufnimmt. Die T. im Kühler und Sammelgefäss wird beständig so hoch gehalten (etwa auf 80°), dass nur die schwerer flüchtige HNO_3 sich verdichtet, während die niederen Oxyde des N und HCl möglichst frei von HNO_3 entweichen. Diese letzteren Dämpfe werden dann durch H_2O kondensirt.

Um reine konz. HNO_3 darzustellen, kann man aus der Säure im Sammelgefässe die letzten Spuren von Untersalpetersäure und N_2O_3 durch Einblasen von Luft bei etwa 80° entfernen. Bei weniger konz. Säure kann man in der T. bis auf 60° herabgehen.

O. Guttmann bewirkt die Reinigung der HNO_3 ebenfalls im direkten Anschluss an die Fabrikation, wie bereits S. 322 erwähnt, oder wie Guttmann und Rohrmann in ihrem D.R.P. Nr. 73421 v. 24. Dez. 1891 beschreiben.

Darstellung völlig reiner Salpetersäure. Obgleich die nach den neuesten Methoden gereinigte HNO_3 für die meisten Zwecke genügt, so braucht man doch für chemische Untersuchungen völlig reine Säure, die man besonders darstellen muss.

Früher befolgte man ein ziemlich umständliches Verfahren (Frémy, Encycl. 5. 349). Man fing die zuerst aus der Retorte übergehende HNO_3 als zu stark Cl-haltig besonders auf, und unterwarf nur die später kondensirte HNO_3 folgender Behandlung: Man fällte das Cl durch Zusatz von $AgNO_3$, liess absetzen, fällte darauf

die H_2SO_4 durch Baryumnitrat, liess wieder absetzen und destillirte die klare Säure, am besten das vierfache Hydrat von 1,42 SG. (43° Bé.), aus Glasretorten in Glasvorlagen. Die kondensirte reine Säure wurde durch längeres Erhitzen auf 85° wasserhell gemacht.

Gegenwärtig stellt man die reine HNO_3 aus reinen Materialien her. Man wäscht den Salpeter, um ihn von Chloriden zu befreien, und zersetzt ihn dann mit einem grossen Ueberschuss von reiner H_2SO_4, so dass die Dest. bei niedriger T. erfolgt.

Um das reine Monohydrat darzustellen, wendet man gewaschenen und getrockneten Salpeter und H_2SO_4 von 66° Bé. an. Indem man die zuerst überdestillirende gefärbte HNO_3 besonders auffängt, weil sie noch eine Spur Cl enthalten könnte, erhält man in der später kommenden reine HNO_3. Sollte noch ein Bleichen erforderlich sein, so kann man staubfreie Luft anwenden.

F. Valentiner (D.R.P. Nr. 63207 v. 8. Sept. 1891; Ch. Ind. **1892**. 438) empfiehlt die Dest. im luftverdünnten Raum. Auch Lunge stellte auf diese Weise seine höchst konz. Säure her (Z. angew. Ch. **1891**. 167).

Darstellung des Salpetersäureanhydrids. R. Weber (P. A. **147**. 113) trägt P_2O_5 in kalt gehaltenes Salpetersäuremonohydrat ein und dest. bei gelinder Wärme. Das Dest. besteht aus zwei nicht mischbaren Flüss.: die obere Schicht wird abgegossen und unter 0° abgekühlt, wobei sich Krystalle von Salpetersäureanhydrid N_2O_5 abscheiden. Berthelot (Bl. 1873) fand diese Angaben bestätigt (Hofmann's Ber. **1875**. 211).

Fabrikation der rothen rauchenden Salpetersäure. Die rothe rauchende Salpetersäure ist eine ges. Auflösung von Untersalpetersäure in roher HNO_3 von mehr als 1,4 SG. Sie wird dargestellt durch Dest. von Salpeter mit weniger H_2SO_4 und bei höherer T., bei welcher ein Theil der HNO_3 zerfällt. Mitunter mischt man dem Salpeter auch etwas Stärkemehl zu, um die Reduktion der HNO_3 zu befördern. Man mischt z. B. 1000 g Kalisalpeter mit 15 g Stärke, 500 g englischer und 500 g rauchender Schwefelsäure, oder nach Brunner 100 Thle. Natronsalpeter mit 3,5 Thln. Stärke und 100 Thln. höchst konz. H_2SO_4 von 1,85 SG. in Glasretorten, welche nur zu einem Drittel ihres Inhalts gefüllt werden. Die Zersetzung beginnt sogleich ohne Erwärmen und wird durch schwaches Erhitzen beendigt.

Stieren zersetzt in einer Glasretorte 12 kg Natronsalpeter von 95% $NaNO_3$ mit 8 kg H_2SO_4 von 66° Bé. oder 1 Aeq. $NaNO_3$ durch 1,16 Aeq. H_2SO_4. Aus 100 Thln. $NaNO_3$ und 66,6 Thln. H_2SO_4 von 66° Bé. erhielt er 64,32 Thle. rauchende Salpetersäure von 1,48 SG. (46,8° Bé.). Wenn man auf 2 Mol. $NaNO_3$ nur 1 Mol. H_2SO_4 zusetzt, so hat man starke Hitze anzuwenden.

Die rothe, rauchende Salpetersäure ist meistens stark durch Cl und H_2SO_4 verunreinigt; auch J findet sich in ihr. Sie wirkt kräftiger oxydirend als die farblose HNO_3.

Andere Methoden der Salpetersäuredarstellung. $NaNO_3$ wird auch durch viele Chloride und Sulfate zersetzt. Erh. man ein Gemisch aus $NaNO_3$ mit Manganchlorür (eingedampftem Rückstand der Cl-Bereitung) auf 230°, so ent-

wickeln sich salpetrige Dämpfe ($NO_2 + O$), und es bleibt eine Oxydationsstufe des Mn zurück, welche wieder zur Cl-Entwickelung dienen kann: $10 NaNO_3 + 5 MnCl_2 = Mn_5O_8 + 10 NaCl + 10 NO_2 + O_2$. Die Mn-Verbindung wird als ein Manganmanganit aufgefasst $Mn_5O_8 = 2 MnO + 3 MnO_2$. Indem man das Gasgemenge von Untersalpetersäure und O in den Kondensationsgefässen mit H_2O zusammenbringt, verwandelt es sich in HNO_3; der Ueberschuss der Untersalpetersäure zersetzt sich in HNO_3 und Stickoxyd. Wenn die in den Apparaten enthaltene Luft hinreichend ist, um die ganze Menge des letzteren wieder in HNO_3 überzuführen, so wiederholt sich der erste Vorgang; wenn dagegen die Luftmenge unzureichend ist, so löst sich das Stickoxyd zum Theil in der HNO_3 auf, und der Ueberschuss desselben entweicht in den Endgasen. Mit H_2O allein zersetzt sich die Untersalpetersäure in HNO_3 und HNO_2 nach: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$. Die letztere löst sich oder entweicht zum Theil als Anhydrid: $2 HNO_2 - H_2O = N_2O_3$. Aus zahlreichen Versuchen, welche Fr. Kuhlmann unter Benutzung von Thonretorten anstellte, hat sich ergeben, dass 100 Thle. Natriumnitrat nach diesem Verfahren im Mittel 125 bis 126 Thle. HNO_3 von 35° Bé. liefern (durch Zersetzung des Salpeters mit H_2SO_4 gewann man damals 127 bis 128% HNO_3).

Es wurden auch Versuche mit anderen Chlorüren, namentlich mit $CaCl_2$, $MgCl_2$ und $ZnCl_2$ angestellt, wobei ein entsprechender Vorgang eintrat, nämlich HNO_3, NaCl und Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd gebildet wurde. Kuhlmann hat durch viele Versuche bewiesen, dass die schwefelsauren Salze, selbst solche, welche sehr beständig sind und keineswegs die Rolle einer Säure spielen, die Zersetzung der Alkalinitrate bewirken können. Mangansulfat zersetzt Natriumnitrat unter Bildung ähnlicher Produkte, wie beim Manganchlorür entstehen.

Weitere Vorschläge, Thonerdehydrat oder Kieselsäure zu benutzen, sind in Hofmann's Ber. (**1875**. 210) beschrieben. Ebenso der Vorschlag, NH_3 zu HNO_3 zu oxydiren. Die direkte Synthese der HNO_3 wird immer wieder von Neuem versucht (Ch. Ind. **1881**. 146; **1893**. 144).

L. Rohrmann hat einen thönernen Kolonnenapparat konstruirt, um die bei den meisten dieser Prozesse entstehenden niederen Stickstoffoxyde durch Oxydation bei Gegenwart von H_2O zu HNO_3 zu verdichten. (Fischer's Techn. **1889**. 477.)

Aus den gebrauchten Mischsäuren, welche beim Nitriren organischer Körper abfallen, stellt Arn. Erouard (D.R.P. Nr. 62714 v. 29. Septbr. 1891) starke HNO_3 durch Dest. mit starker H_2SO_4 her.

Vogt und Wichmann, D.R.P. Nr. 69059 v. 17. Jan. 1892, Chem. Ind. **1893**, 447, erhitzen ein Gemisch aus $NaNO_3$ und CaO in einem Strom von CO_2 und Wasserdampf, wodurch sie HNO_3 und Na_2CO_3 erhalten.

Untersuchung. Auf Cl: durch $AgNO_3$ in bekannter Weise. — Auf H_2SO_4: durch Chlorbaryum oder Baryumnitrat. Man verd. entweder das Muster mit H_2O, oder man dampft es ein, um die grösste Menge HNO_3 zu verjagen. — Auf J: Nach Beckurts (W. J. **1886**. 305) kocht man das Muster, um die niederen Oxyde des N auszutreiben und alles J zu Jodsäure zu oxydiren, verd. mit etwa dem fünffachen Vol. luftfreien H_2O und fügt einige Tropfen reiner KJ-Lsg. und Stärke hinzu. Ist Jodsäure zugegen, so wird die Mischung gebläut, indem sich J ausscheidet: $HJO_3 + 5 KJ + 5 HNO_3 = 5 KNO_3 + 6 J + 3 H_2O$. Man hat sich aber zu überzeugen, dass das benutzte KJ kein Jodat enthält, also auf Zusatz reiner Säure bei Gegenwart von Stärke sich nicht bläut. Dann ist diese Prüfung schärfer, als die ältere, in welcher man das Jodat durch Zn zu J reduzirte und dieses durch Schütteln mit CS_2 auszog. — Auf Untersalpetersäure und N_2O_3: Dieselben verrathen ihre Gegenwart durch die rothe Färbung des Musters. Man bestimmt ihre Menge durch Titration mit Kaliumpermanganat, indem man das Muster aus einer Bürette in eine angewärmte, verd. Lsg. von Permanganat einfliessen lässt (Lunge, Taschenbuch **1892**. 140, 210).

Alle übrigen Veruneinigungen der HNO_3 werden nach den bekannten analytischen Methoden ermittelt.

Die Bestimmung der HNO_3 und der N-Verbindungen insgesammt hat eine sehr umfangreiche Literatur hervorgerufen. Die älteren Methoden sind durch A. Geyger (Hofmann's Ber. **1875**. 211; Kubel-Tiemann-Gärtner, Untersuchung des H_2O **1889**. 167 bis 212) ausführlich behandelt worden. Ueber die praktische Ausführung einiger der älteren und neueren Methoden sei verwiesen auf E. Fricke (Z. angew. Chem. **1891**. 239) und Alberti und Hempel (Z. angew. Chem. **1891**. 399; **1892**. 101). A. Morgen bespricht diese und andere Methoden in der Chem. Ind. **1891**. 137; **1892**. 89.

Die Gesammtsäure bestimmt Lunge (Z. angew. Chem. **1892.** 11), indem er 10 ccm der Säure aus einer Bürette in eiskaltes H_2O tropfen lässt, auf 100 ccm verd. und einen aliquoten Theil davon zur Titrirung mit Natronlauge nimmt, und zwar muss die Titrirung mit Lackmustinktur und heiss erfolgen, da Methylorange durch N_2O_3 zerstört wird. Man kann aber auch mit Methylorange und kalt titriren (ib. S. 331), wenn man nach Lang diesen Indikator erst gegen Ende der Titration zufügt, oder erst mit Natronlsg. übersättigt. Der Umschlag tritt ein, wenn alle HNO_2 in $NaNO_2$ umgewandelt ist.

Die Bestimmung des Gesammt-N bewirkt Lunge in seinem Nitrometer (Taschenbuch 1892. 142, 197). Von Anderen wird die Methode von Karl Ulsch vorgezogen (Ch. C. 1890. **2.** 926; Fr. 1891. **30.** 171; 1892. **31.** 392; Ch. Ind. **1891.** 138, 367; **1892.** 89, 91, 416).

Ulsch's Methode ist durch E. Fricke (Z. angew. Chem. **1891.** 241) und namentlich durch Alberti und Hempel (Z. angew. Chem. **1891.** 399; **1892.** 101) als in jeder Beziehung vorzüglich nachgewiesen worden. Sie beruht auf Reduktion der N-Verbindungen durch Eisenschwamm in saurer Lsg., und Dest. des gebildeten NH_3.

Die Methode von Ulsch gestattet nach Fricke auch die minimalen Mengen HNO_3, welche im Trinkwasser vorkommen, mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Ein sehr empfindliches Reagens auf HNO_3 ist schwefelsaure Brucinlsg., welche damit eine intensiv rothe Färbung annimmt; auf Zusatz von Zinnchlorür wird alsdann ein violetter Niederschlag hervorgebracht. Anilinsulfat ist nicht so empfindlich (Hofmann's Ber. **1875.** 211).

Lunge empfiehlt (Taschenbuch **1892.** 147) zum Nachweis von Spuren von HNO_3 eine schwefelsaure Lsg. von Diphenylamin. Ueber die Empfindlichkeit kleiner Mengen HNO_3 gegen verschiedene Reagentien hat R. Warrington (Ch. N. **1885.** 39; Ch. Ind. **1885.** 119) vergleichende Untersuchungen angestellt.

Eigenschaften. Die reine Salpetersäure, HNO_3, auch Monohydrat genannt, ist eine wasserhelle, an der Luft stechend riechende Dämpfe ausstossende, höchst ätzende Flüss. von folgenden Dichten nach Sorel: Bei 0° 1,559, bei 15° 1,552, bei 20° 1,540 oder 50° Bé. (Man vergl. die unten folgende Tabelle.) MG. 63, sie enthält 85,71 % N_2O_5 und 14,29 % H_2O.

Dieses Monohydrat färbt sich am Licht gelblich und verdampft schon bei gewöhnlicher T., indem es dichte Dämpfe ausstösst, die mit der Feuchtigkeit der Luft ein weniger flüchtiges Hydrat bilden. Es kocht bei etwa 86°, indem es sich durch theilweise Zersetzung in Untersalpetersäure und O gelb färbt. Dabei steigt der Sied., bis er bei 123° nach Sorel, oder bei 126° nach Lunge, stationär bleibt. Dann dest. das vierfache Hydrat $2HNO_3 + 3H_2O$ über. MG. 180, welches 60 % N_2O_5 und 40 % H_2O enthält. Die Dichte desselben ist 1,42 (43° Bé.). Derselbe Sied. wird auch erreicht, wenn man verd. HNO_3 durch Eindampfen konz. Dieses vierfache Hydrat ist daher die stabilste Verbindung, welche sich weder am Licht noch durch Kochen verändert. Reine HNO_3 verdampft ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

HNO_3 wird in sehr niedriger T. fest. Sie ist nächst der H_2SO_4 die stärkste Mineralsäure, und übertrifft diese sogar in vielen Fällen wegen ihrer stark oxydirenden Wirkung. Sie löst fast alle Metalle (mit Ausnahme von Au und Pt) unter Bildung von Nitraten.

Höchst konz. HNO_3 kann jedoch mit Pb und Fe zusammengebracht werden, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Dieselbe tritt erst beim Verdünnen mit H_2O ein.

Königswasser heisst ein Gemisch aus 1/3 Salpetersäure und 2/3 Chlorwasserstoffsäure, welches beim Erwärmen Cl entwickelt, und dadurch auch Au und Pt auflöst.

Ueber die SG. der HNO_3 veröffentlichte Jules Kolb eine Tabelle (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1866. **36.** 412), welche auch Lunge (Taschenbuch **1883.** 156) anführt. Dieselbe gilt für 15°. In Sulphuric acid **1891.** 83 hat Lunge dieselbe Tabelle auch für 0° berechnet. Diese Tabelle ist seitdem durch folgende Tabelle von G. Lunge und H. Rey (Z. angew. Chem. **1891.** 168) ersetzt worden, welche nur in den höchsten Graden von der Kolb'schen abweicht.

Spezifische Gewichte von Salpetersäuren verschiedener Konzentration bei 15°, bezogen auf Wasser von 4° im luftleeren Raume.

(Nach Lunge und Rey.)

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtstheile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,43	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	12	9,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	15	11,27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155
1,085	11,2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,339	0,289	0,184
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18,35	0,170	0,198	0,375	0,320	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212
1,115	14,9	23	16,67	19,45	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	0,223
1,120	15,4	24	17,34	20,23	38,31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,125	16,0	25	18,00	21,00	39,77	33,91	21,54	0,202	0,236	0,447	0,381	0,242
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,23	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,135	17,1	27	19,32	22,54	42,69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,263
1,140	17,7	28	19,98	23,31	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,504	0,430	0,273
1,145	18,3	29	20,64	24,08	45,61	38,89	24,70	0,237	0,276	0,523	0,446	0,283
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,542	0,462	0,293
1,155	19,3	31	21,94	25,60	48,49	41,35	26,26	0,254	0,296	0,561	0,478	0,304
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,306	0,580	0,494	0,314
1,165	20,3	33	23,25	27,12	51,36	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,175	21,4	35	24,54	28,63	54,22	46,24	29,36	0,288	0,336	0,636	0,543	0,345
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	30,13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	37	25,83	30,13	57,07	48,66	30,90	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,195	23,5	39	27,10	31,62	59,89	51,07	32,43	0,324	0,378	0,715	0,610	0,388
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	41	28,36	33,09	62,67	53,23	33,94	0,342	0,399	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0,775	0,661	0,419
1,215	25,5	43	29,61	34,55	65,44	55,18	35,44	0,360	0,420	0,795	0,678	0,431
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	45	30,88	36,03	68,24	57,64	36,95	0,378	0,441	0,835	0,712	0,452
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0,466
1,235	27,4	47	32,17	37,53	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,877	0,748	0,475
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0,487
1,245	28,4	49	33,47	39,05	73,96	63,07	40,05	0,417	0,486	0,921	0,785	0,498
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	51	34,78	40,58	76,86	65,54	41,62	0,437	0,509	0,965	0,822	0,522
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	53	36,09	42,10	79,74	67,99	43,18	0,457	0,533	1,009	0,860	0,547
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	55	37,41	43,64	82,65	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,898	0,570
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	57	38,73	45,18	85,57	72,96	46,34	0,498	0,581	1,100	0,938	0,596
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtstheile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von $48^1/_2$° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von $48^1/_2$° Bé.
1,295	32,8	59	40,05	46,72	88,48	75,45	47,92	0,519	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	61	41,37	48,26	91,40	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,315	34,6	63	42,76	49,89	94,49	80,57	51,17	0,562	0,656	1,243	1,059	0,673
1,320	35,0	64	43.47	50,71	96,05	81,90	52,01	0,573	0,669	1,268	1,080	0,686
1,325	35,4	65	44,17	51,53	97,60	83,22	52,85	0,585	0,683	1,294	1,103	0,701
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99.19	84,58	53,71	0,597	0,697	1,320	1,126	0,715
1,3325	36,0	66,5	45,26	52,80	100,00	85.27	54,15	0.603	0,704	1,333	1,137	0,722
1,335	36,2	67	45,62	53,22	100,80	85,95	54,58	0,609	0,710	1,346	1,148	0,728
1,340	36.6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	55,46	0,621	0,725	1,373	1,171	0,744
1,345	37,0	69	47,08	54,93	104,04	88,71	56,34	0,633	0.739	1,400	1,193	0,758
1.350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	71	48,57	56,66	107,31	91,51	58,11	0,658	0,768	1,455	1,240	0,788
1,360	38,2	72	49,35	57.57	109,03	92,97	59,05	0.671	0,783	1,483	1,265	0,803
1,365	38.6	73	50,13	58,48	110.75	94,44	59,98	0,684	0,798	1,513	1,289	0,818
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95.91	60.91	0,698	0,814	1,543	1,314	0,835
1,375	39,4	75	51,69	60,30	114,20	97,38	61.85	0,711	0,829	1,573	1,339	0,850
1,380	39,8	76	52.52	61,27	116,04	98,95	62,84	0,725	0,846	1.603	1,366	0,868
1,3833	40,0	76,7	53,08	61,92	117,27	100,00	63,51	0,735	0,857	1,623	1,383	0,879
1.385	40,1	77	53.35	62,24	117,88	100,51	63.84	0,739	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	78	54.20	63,23	119,75	102.12	64,85	0,753	0,879	1,665	1,420	0,902
1,395	40,8	79	55,07	64,25	121,68	103,76	65,90	0,768	0,896	1.697	1,447	0,919
1,400	41,2	80	55.97	65,30	123,67	105,46	66,97	0,783	0,914	1,731	1,476	0,937
1,405	41,6	81	56,92	66,40	125.75	107,24	68.10	0.800	0,933	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109.01	69.23	0,816	0,952	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	83	58,83	68,63	129.98	110,84	70,39	0.832	0.971	1,839	1,568	0,996
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	71,59	0,849	0,991	1,877	1.600	1,016
1,425	43,1	85	60,84	70,98	134,43	114,63	72,80	0,867	1,011	1,915	1,633	1,037
1,430	43,4	86	61.86	72,17	136.68	116,55	74,02	0.885	1,032	1,955	1.667	1,058
1,435	43,8	87	62,91	73,39	138,99	118,52	75.27	0,903	1,053	1,995	1,701	1,080
1,440	44,1	88	64,01	74,68	141,44	120,61	76.59	0.921	1,075	2.037	1,736	1,103
1,445	44.4	89	65,13	75,98	143,90	122,71	77,93	0,941	1.098	2,080	1,773	1,126
1,450	44,8	90	66.24	77,28	146,36	124,81	79,26	0,961	1.121	2.123	1,810	1,150
1,455	45,1	91	67,38	78,60	148.86	126,94	80,62	0,981	1.144	2,167	1,848	1,173
1,460	45.4	92	68,56	79,98	151,47	129,17	82,03	1,001	1,168	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	93	69,79	81,42	154,20	131,49	83,51	1.023	1,193	2,259	1,927	1,224
1,470	46.1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	85,03	1,045	1,219	2,309	1,969	1,250
1,475	46,4	95	72,39	84,45	159,94	136,39	86,62	1,068	1,246	2,360	2,012	1,278
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,97	138,97	88,26	1.092	1,274	2,413	2,058	1,307
1,485	47,1	97	75,18	87,70	166,09	141,63	89,95	1,116	1,302	2,466	2.103	1,335
1.490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	91.90	1,144	1,335	2,528	2,156	1,369
1,495	47,8	99	78,52	91,60	173,48	147,93	93,95	1,174	1,369	2,593	2,211	1,404
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	96,50	1,210	1,411	2,672	2,278	1,447
1,501	48.2	100,2	81,09	94,60	179,16	152,78	97,03	1,217	1,420	2,689	2,293	1,456
1,502	48,2	100,4	81,50	95.08	180,07	153,55	97,52	1,224	1,428	2.704	2,306	1,465
1,503	48.3	100,6	81,91	95,55	180,96	154,31	98,00	1,231	1,436	2,720	2,319	1,473
1,504	48,3	100.8	82,29	96.00	181.81	155,04	98,46	1,238	1,444	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	101	82,63	96,39	182.55	155,67	98,86	1,244	1,451	2,748	2,343	1,488
1,506	48,4	101,2	82,91	96,76	183,25	156,27	99,27	1.249	1,457	2.759	2,353	1,494
1,507	48,5	101,4	83,26	97,13	183,95	156.86	99,62	1,255	1,464	2,773	2,364	1,502
1,508	48.5	101,6	83,58	97,50	184,65	157,47	100,00	1,260	1,470	2,784	2,374	1,508
1,509	48,6	101,8	83,87	97,84	185,30	158,01	100,35	1,265	1.476	2,795	2,384	1,514
1,510	48,7	102	84,09	98.10	185,79	158,43	100,62	1,270	1,481	2,805	2,392	1,519
1.511	48,8	102,2	84.28	98,32	186.21	158.79	100,84	1,274	1,486	2.814	2,400	1,524
1,512	48,8	102,4	84,46	98,53	186,61	159,13	101,06	1,277	1,490	2,822	2,406	1,528
1,513	48,9	102,6	84,63	98,73	186,98	159,45	101,26	1,280	1,494	2,829	2.413	1,532
1,514	48.9	102,8	84,78	98,90	187,30	159,72	101,44	1,283	1,497	2,835	2,418	1,535
1,515	49,0	103	84,92	99,07	187,63	160,00	101.61	1,287	1,501	2,843	2,424	1,539
1,516	49,1	103,2	85,04	99.21	187,89	160,22	101,75	1,289	1,504	2,848	2,429	1,543
1,517	49,2	103,4	85,15	99,34	188,14	160,43	101,89	1,292	1.507	2,854	2,434	1,546
1,518	49.2	103,6	85,26	99,46	188,37	160,63	102,01	1,294	1.510	2,860	2,439	1,549
1,519	49,3	103,8	85,35	99,57	188,58	160,81	102,12	1,296	1,512	2,864	2,442	1,551
1,520	49,4	104	85,44	99.67	188,77	160,97	102,23	1.299	1,515	2,869	2,447	1.554

Da diese Tabelle nur für 15° gilt, so ist eine andere Tabelle erforderlich, um die bei anderen Tn. beobachtete Dichte auf 15° zu reduziren. Eine solche hat Lunge (Taschenbuch **1892**. 206) mitgetheilt. Man kann dieselbe jedoch durch eine kleine Rechnung ersetzen. Lunge hat für Beobachtungs-Tn. zwischen 13 und 17° folgende Hilfstafel angegeben: Hat man die Dichte der HNO_3 bei einer T. über 15° beobachtet, so hat man für jeden Grad über 15° folgende Grössen zuzuzählen, — hat man die Dichte bei einer T. unter 15° beobachtet, so hat man für jeden Grad unter 15° folgende Grössen abzuziehen, um die Dichte bei 15° zu erhalten:

Beobachtete Dichten	Korrektur für $\pm$ 1°	Beobachtete Dichten	Korrektur für $\pm$ 1°
1,000 bis 1,020	$\mp$ 0,0001	1,281 bis 1,310	$\pm$ 0,0010
1,021 „ 1,040	0,0002	1,311 „ 1,350	0,0011
1,041 „ 1,070	0,0003	1,351 „ 1,365	0,0012
1,071 „ 1,100	0,0004	1,366 „ 1,400	0,0013
1,101 „ 1,130	0,0005	1,401 „ 1,435	0,0014
1,131 „ 1,161	0,0006	1,436 „ 1,490	0,0015
1,162 „ 1,200	0,0007	1,491 „ 1,500	0,0016
1,201 „ 1,245	0,0008	1,501 „ 1,520	0,0017
1,246 „ 1,280	0,0009		

Sorel theilt in Frémy's Encycl. **5**. 336 ein Diagramm mit, welches die Ausdehnung der HNO_3 durch die Wärme darstellt.

Die rothe rauchende Salpetersäure stösst an der Luft rothe Dämpfe von Untersalpetersäure aus, und wirkt noch stärker oxydirend als HNO_3. Zu Nitrirungszwecken ist sie aber nicht so geeignet wie reine HNO_3, weil die Untersalpetersäure dabei nahezu unwirksam bleibt. In Nitrirungsanstalten zieht man daher den Gehalt an Untersalpetersäure in der HNO_3 gar nicht in Betracht (Guttmann, Z. angew. Chem. **1891**. 238; Lunge ebendort **1892**. 12).

Die rauchende Salpetersäure hat gewöhnlich eine Dichte von 1,50 (48° Bé.), ist aber oft schwächer. Sie verliert ihre Untersalpetersäure um so leichter, je verdünnter sie ist. Hat sie weniger als 46° Bé., so entfärbt sie sich an der Luft in mässiger T. Man kann aus ihr leicht farblose HNO_3 darstellen, indem man sie mit einem oxydirenden Agens (Mangansuperoxyd, Kaliumbichromat, Bleisuperoxyd) dest., oder indem man nach Smith einen Luftstrom von 77° hindurchtreibt.

Indem HNO_3 die Dämpfe von Untersalpetersäure absorbirt, vermehrt sich ihre Dichte, aber in ganz unregelmässiger Weise je nach der Konzentration der ursprünglichen HNO_3. Lunge und Marchlewski, welche die früheren Angaben berichtigt haben (Z. angew. Chem. **1892**. 10, 330), schieben die Ursache dieser Unregelmässigkeiten auf die Kontraktion, welche beim Vermischen von HNO_3 mit H_2O stattfindet, und auf theilweise Spaltung der Untersalpetersäure: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 - HNO_2$.

Wir geben hier daher nur die Tabelle über die Aenderung des SG. hoch konz. HNO_3 von 1,4960 SG. bei 15° bezogen auf H_2O von 4° im luftleeren Raume, wenn dieselbe mit Untersalpetersäure ges. wird:

N_2O_4 %	Zunahme des SG. durch N_2O_4	N_2O_4 %	Zunahme des SG. durch N_2O_4	N_2O_4 %	Zunahme des SG. durch N_2O_4	N_2O_4 %	Zunahme des SG. durch N_2O_4
0,25	0,00050	3,50	0,02165	6,75	0,04475	10,00	0,06600
0,50	0,00075	3,75	0,02350	7,00	0,04650	10,25	0,06815
0,75	0,00150	4,00	0,02525	7,25	0,04720	10,50	0,06975
1,00	0,00300	4,25	0,02690	7,50	0,05000	10,75	0,07135
1,25	0,00475	4,50	0,02875	7,75	0,05165	11,00	0,07300
1,50	0,00675	4,75	0,03050	8,00	0,05325	11,25	0,07450
1,75	0,00775	5,00	0,03225	8,25	0,05500	11,50	0,07600
2,00	0,01050	5,25	0,03365	8,50	0,05660	11,75	0,07750
2,25	0,01250	5,50	0,03600	8,75	0,05825	12,00	0,07850
2,50	0,01425	5,75	0,03775	9,00	0,06000	12,25	0,08050
2,75	0,01625	6,00	0,03950	9,25	0,06160	12,50	0,08200
3,00	0,01800	6,25	0,04175	9,50	0,06325	12,75	0,08350
3,25	0,01985	6,50	0,04300	9,75	0,06500		

Hat man in einer rothen, rauchenden Salpetersäure von mehr als 1,5 SG. den Gehalt an N_2O_4 durch Titrirung mit Chamäleon ermittelt, so kann man von der bei 15° beobachteten Dichte die entsprechende Grösse aus der Tabelle abziehen, um die Dichte der reinen HNO_3 zu erhalten, deren Gehalt von HNO_3 man aus der Tabelle von Lunge und Rey findet. Hierbei ist vorausgesetzt, dass man den ganzen Gehalt an N_2O_4 verloren gibt, wie man es bei Nitrirungen zu thun pflegt. Glaubt man aber, dass genügend H_2O zugegen ist, um die Hälfte der Untersalpetersäure als HNO_3 nutzbar zu machen (s. o.), so müsste der Abzug kleiner sein.

Bei schwächeren rauchenden Salpetersäuren hat man in jedem einzelnen Falle das N_2O_4 durch Titrirung mit Chamäleon zu bestimmen und seinen Betrag von der ebenfalls direkt titrirten Gesammtacidität in Abzug zu bringen, um den wirklichen Gehalt von HNO_3 zu ermitteln.

Anwendungen. In der H_2SO_4-Fabrikation wendet man die Dämpfe, welche bei der Zersetzung von Salpeter durch H_2SO_4 entstehen, ohne sie erst zu kondensiren, direkt an, indem man sie in die H_2SO_4-Kammern leitet, oder auch nach vorgängiger Kondensation, indem man die rohe HNO_3 in die Kaskadenapparate im Innern der ersten Bleikammer einführt.

Die rohe HNO_3 in Stärken von 32 bis 42° Bé., welche Cl und Untersalpetersäure und andere Verunreinigungen enthält, dient zum Aetzen von Stahl und Cu; zum Gelbbrennen der Bronze und des Messings (Bronziren); zum Färben des Au; zur Bereitung des Königswassers zum Auflösen von Au, Pt, Sn, Wolfram und anderen Metallen; zur Bereitung der unter dem Namen Rouille zum Schwarzfärben der Seide angewendeten Fe-Beize (in Lyon allein verbraucht man nach F. Fischer von dieser Beize täglich gegen 10 t); zur Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure (für die Fuchsinschmelze).

Cl-freie HNO_3 von 35 bis 45° Bé., die aber noch durch Untersalpetersäure gelb gefärbt sein darf, dient zur Scheidung des Au vom Ag: aus einer Legirung, welche etwa ein Viertel Au oder weniger enthält, löst die HNO_3 das Ag auf, während das Au rein zurückbleibt, daher ihr früherer Name „Scheidewasser“; ferner zur Fabrikation von Silbernitrat (seit der Ausbreitung der Photographie ein wichtiger Artikel), von Quecksilbernitrat und Knallquecksilber, von rothem Quecksilberoxyd, von basischem Wismuthnitrat und anderen Metallsalzen.

Cl-freie und farblose HNO_3 höchster Konzentration (45 bis 49° Bé.) findet die wichtigste Anwendung zu Nitrirungen organischer Substanzen. HNO_3 zerfällt, wenn sie mit gewissen Stoffen zusammengebracht wird, in Stickoxyd, Untersalpetersäure und O; letzterer bildet entweder mit den betreffenden Stoffen Oxyde, oder oxydirt sie zu eigenthümlichen Verbindungen, während die Untersalpetersäure häufig in die Zusammensetzung der organischen Stoffe eintritt und sogen. Nitroverbindungen bildet (Nitrobenzol oder Mirbanöl, Nitrotoluol, Nitronaphtalin, Nitroglycerin, Nitromannit, Schiessbaumwolle, Collodiumwolle, Martiusgelb, Pikrinsäure, Alizarinorange). Viele Nitrirungen bewirkt man unter gleichzeitiger Zumischung konz. H_2SO_4 als H_2O-entziehendes Mittel. Somit ist die HNO_3 die Grundlage unserer heutigen Industrie der Theerfarben und der Explosivstoffe geworden.

In vielen Fällen dient diese HNO_3 auch bloss zur Oxydation und in verschiedenen Verdünnungsgraden zu folgenden Zwecken:

Zum Gelbfärben der Seide und anderer eiweisshaltiger Stoffe (Haut, Wolle, Horn, Federn), welche durch starke HNO_3 dauernd gelb gefärbt werden. Längere Zeit fortgesetzte Einwirkung der HNO_3 auf diese Stoffe führt ihre gänzliche Zerstörung herbei. Viele N-freie organische Stoffe, wie Cellulose, Stärkemehl, Saccharose, werden durch die Einwirkung von HNO_3 unter Bildung von Oxalsäure zerstört. Kurze Einwirkung sehr verd. HNO_3 führt das Stärkemehl in Dextrin, konz. HNO_3 führt es aber in das explosive Xyloidin über. In der Kattundruckerei benutzt man die Eigenschaft der HNO_3, gewisse Farbstoffe, wie z. B. das Indigblau, durch Oxydation und Nitrirung zu verändern, um durch Aufdrucken von HNO_3 auf blauem Grunde gelbe Muster zu erzeugen; ferner in der Tuchweberei zum Gelbbeizen der Sahlleisten, damit die Tuche das Aussehen von in der Wolle gefärbten Geweben annehmen, bei denen die gelben Leisten angewebt sind. In der Hutfabrikation verwendet man eine Auflösung von Hg in HNO_3, um die glatten Hasen- und Kaninchenhaare zum Verfilzen geeignet zu machen.

Völlig reine HNO_3 dient nur zu chemischen Untersuchungen.

Rothe, rauchende Salpetersäure wird in allen Fällen benutzt, in welchen es auf eine kräftige Oxydation ankommt.

Wirthschaftliches und Statistik über Salpetersäure. Verbrauch und Verlust in der Fabrikation. Unter theoretischem H_2SO_4-Verbrauch versteht man denjenigen, welcher der Formel $2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$ entspricht. Hiernach erfordern 85 kg $NaNO_3$ 49 kg H_2SO_4, oder 100 kg $NaNO_3$ erfordern 57,647 kg H_2SO_4 oder 73,868 kg Schwefelsäure von 60° Bé. (142° Tw.).

Wollte man dagegen ausschliesslich Natriumbisulfat im Rückstande erzeugen, so hätte man die doppelte Menge H_2SO_4 aufzuwenden, also für 100 kg $NaNO_3$ 115,294 kg H_2SO_4 oder 147,736 kg Schwefelsäure von 60 Bé.

Die in verschiedenen Fabriken verbrauchten Mengen H_2SO_4 schwanken zwischen diesen beiden Grenzen, je nachdem man den Rückstand zäher oder leichter flüss. haben will. In folgender Tabelle hat Verf. den H_2SO_4-Verbrauch einiger Fabriken zusammengestellt:

Bezeichnung	Auf 100 kg $NaNO_3$ wurden verbraucht			und HNO_3 erhalten kg	Verlust in Prozent der theoretischen Menge
	H_2SO_4 kg	Säure 60° Bé. kg	Proportion zum Aequivalent		
Theoretische Zersetzung . . .	57,647	73,868	1	74,118 theoretisch	0
In Widnes 1873 aus Versehen .	65,54	83,98	1,13	—	—
Nordfrankreich 1882	72,563	92,982	1,259	69,911 von 36° Bé.	5,67
Nach Lunge	83,08	106,46	1,44	72,95 „ 36° Bé.	1,58
In Frankreich nach Sorel . .	90,358	115,78	1,567	72,81 „ 36° Bé.	1,76
Bei starker Säure nach Lunge	97,551	—	1,692	61,055 „ 50° Bé.	17,62
In Süddeutschland 1881 . . .	103,33	132,40	1,792	69,47 „ 36° Bé.	6,27
Nach Guttmann in London 1891	109,05	—	1,892	71,86 „ 49° Bé.	3,04
Nach Guttmann in London 1891	110,98	—	1,925	68,621 „ 49° Bé.	7,40
In Norddeutschland 1883 . . .	113,31	145,22	1,966	—	—
Mit Bisulfat als Rückstand . .	115,294	147,736	2	74,118 theoretisch.	0

Um die Fabrikationsverluste rasch zu übersehen, mag folgende Tabelle dienen:

100 kg Natronsalpeter sollten theoretisch ergeben:

Bei Gehalt an $NaNO_3$ %	HNO_3 kg	Salpetersäure von 36° Bé. mit 52,8 % HNO_3 kg
94	69,671	131,952
95	70,412	133,355
96	71,153	134,759
97	71,894	136,163
98	72,635	137,567
99	73,377	138,971
100	74,118	140,375

Fabrikationskosten. Verf. hat aus eigener Erfahrung und aus der Literatur folgende Angaben zusammengestellt:

Im Deutschen Reiche berechneten sich die Herstellungskosten der HNO_3 wie folgt:

Zur Fabrikation von 100 kg HNO_3 von 36° Bé. (entsprechend 52,80 kg HNO_3) gebrauchte man:

Posten	In einer Fabrik während 1. Juli 1880 bis 1. Juli 1881		Durchschnitt aus mehreren Fabriken 1881	
	Menge kg	Werth Mk.	Menge kg	Werth Mk.
Chilisalpeter v. 95 % zu 31 Mk. die 100 kg	79,8	24,74	80	24,80
Schwefelsäure 66 ° Bé. (94 % H_2SO_4) zu 2,90 Mk. die 100 kg	82,3	2,39	82	2,38
Kohlen zu 1,15 Mk. die 100 kg . . .	47,9	0,55	50	0,58
Arbeitslöhne	—	0,74	—	0,75
Reparaturen	—	0,16	—	0,25
Gesammtkosten	—	28,58	—	28,76
100 kg Salpeter ergaben Salpeterkuchen	124,5	—	125	—
100 kg Salpeter ergaben Salpetersäure 36 ° Bé.	122,7	—	125	—
Verlust in Prozent der theoretischen Menge	7,99 %		6,265 %	

Alberti und Hempel in Magdeburg haben (Z. angew. Chem. **1892**. 101) 24 Analysen des in Deutschland verarbeiteten Salpeters mitgetheilt.

Aus Frankreich liegen mehrere Angaben vor. Nach Lunge und Naville und nach Sorel (Frémy's Encycl. 5. 350) brauchte man zur Fabrikation von 100 kg HNO_3 von 36° Bé.:

Posten	Durchschnittsarbeit		Beste Arbeit	
	Menge kg	Werth Frcs.	Menge kg	Werth Frcs.
Chilisalpeter zu 35 Frcs. die 100 kg .	80,20	28,07	74,2	25,97
Schwefelsäure 60 ° Bé. zu 3,42 Frcs. die 100 kg	80,00	2,74	74	2,53
Kohle zu 14,50 Frcs. die 1000 kg . .	50,60	0,73	50,6	0,73
Arbeitslohn	—	0,92	—	0,93
Reparaturen	—	0,89	—	0,75
Generalkosten	—	0,80	—	0,80
	—	34,15	—	31,71
Für das saure Sulfat abzuziehen . . .	—	4,10	—	4,29
Gesammtkosten	—	30,05	—	27,42
100 kg Salpeter ergaben Salpetersäure 36 ° Bé.	125	—	135 (?)	—
Verlust in Prozent der theoretischen Menge	8,198 %		0,854 % (?)	

Der Salpeter ist hier zu 97 % angenommen, entsprechend den Analysen, welche Verf. in seinem Handbuch der H_2SO_4-Fabrikation **1893**. 357 mitgetheilt hat. Hier mag noch eine andere Analyse vom Juni 1882 folgen:

Natriumnitrat . . .	97,015 %
Chlornatrium . . .	0,960 „
Natriumsulfat . . .	0,125 „
Unlösl.	Spur
H_2O	1,900 „
	100,000 %

Mit diesem Salpeter wurden in einer nordfranzösischen Fabrik die 100 kg HNO_3 von 36° Bé. durch folgenden Aufwand erhalten:

Chilisalpeter 79,5 kg zu 39,50 Frcs. für 100 kg . .	31,40 Frcs.
H_2SO_4 60° Bé. 71,6 kg zu 2,21 Frcs. für 100 kg . .	1,58 „
Kohlen 57,7 kg zu 14 Frcs. die Tonne	0,81 „
Löhne und Reparaturen	1,19 „
Gesammtkosten .	34,98 Frcs.

100 kg Salpeter ergaben 94,2 kg Salpeterkuchen mit 15 bis 17% freier H_2SO_4, und 125,7 HNO_3 von 36° Bé., der Verlust betrug also 7,684% der theoretischen Menge.

Für das Jahr 1885, in welchem der Chilisalpeter am billigsten war, theilt Sorel folgende Berechnung der Herstellungskosten von 100 kg HNO_3 von 36° Bé. in St. Gobain aus grossen Cylindern mit:

76,63 kg Chilisalpeter zu 27 Frcs. die 100 kg . .	20,69 Frcs.
83,96 kg H_2SO_4 60° Bé. zu 2,25 Frcs. die 100 kg .	1,89 „
36 kg Kohlen zu 2,15 Frcs. die 100 kg	0,77 „
Löhne	1,13 „
Aufsicht	0,59 „
Reparaturen und Ersatzstücke	2,55 „
Beleuchtung	0,27 „
Allgemeine Ausgaben	0,65 „
Auslagen .	28,54 Frcs.
88,54 kg saures Sulfat zu 2,25 Frcs. die 100 kg ab .	1,99 „
Gesammtkosten von 100 kg HNO_3 36° Bé. . . .	26,55 Frcs.

100 kg Salpeter ergaben also 130,5 kg HNO_3 von 36° Bé. Nimmt man den Salpeter zu 97% $NaNO_3$ an, so betrug der Verlust 4,159% der theoretischen Menge.

In England verwendet man einen Chilisalpeter, welcher gewöhnlich nur 96% $NaNO_3$ enthält. Analysen davon in des Verf.'s Handbuch der H_2SO_4-Fabrikation **1893**. 357. J. Macadam hat im Soc. Ch. Ind. **1888**. 96 zehn weitere Analysen mitgetheilt:

	Kleinste Zahlen	Grösste Zahlen	Mittel
Natriumnitrat . .	94,23%	98,44%	96,853%
Chlornatrium . .	0,14 „	4,54 „	1,013 „
Natriumsulfat . .	Spur	0,45 „	0,072 „
Unlösl.	0,02 „	0,86 „	0,240 „
H_2O	0,78 „	2,64 „	1,743 „
			99,921%

O. Guttmann in London, dessen Resultate wohl die besten sind, welche gegenwärtig erreicht werden, gibt in der Z. angew. Chem. **1891**. 238 eine Uebersicht seines Betriebes.

Der von ihm angewendete Salpeter enthielt:

Natriumnitrat . .	94,814%	94,091%	95,158%
Chlornatrium . . .	0,590 „	0,515 „	0,538 „
H_2O	2,480 „	3,080 „	2,912 „
	97,884%	97,686%	98,608%

Die beste Beschickung ergab folgende Zahlen:

12 Cwts. Salpeter mit 94,814% $NaNO_3$
13 Cwts. H_2SO_4 mit 94,98% H_2SO_4

hätten theoretisch 8,412 Cwts. HNO_3 liefern sollen, ergaben aber 8,563 Cwts. Salpetersäure von 1,517 SG. Dieselbe enthielt 95,25% HNO_3 und 1,88% N_2O_4 (entsprechend 1,27% HNO_3) oder 8,156 Cwts. wirkliches HNO_3. Der Verlust betrug also 0,256 Cwts. oder 3,04% der theoretischen Menge.

Eine gute Durchschnittsbeschickung ergab:

12 Cwts. Salpeter mit 94,091% $NaNO_3$
13 Cwts. H_2SO_4 mit 96,38% H_2SO_4

hätten theoretisch 8,368 Cwts. HNO_3 liefern sollen, ergaben aber 8,206 Cwts. Salpetersäure von 1,515 SG. Dieselbe enthielt 94,42% HNO_3 und 2,11% N_2O_4 (entsprechend 1,45% HNO_3), oder 7,748 Cwts. HNO_3. Der Verlust betrug also 0,620 Cwts. oder 7,40% der theoretischen Menge.

Dieser „Verlust“ umfasst nach Guttmann folgende Mengen: den im Bisulfat gebliebenen Theil, die gebildete Untersalpetersäure, die schwache Säure

aus dem Thurme und den in den Schornstein entweichenden Rest. Bei Fabrikation schwächerer HNO_3 (30 bis 40° Bé.) könnte man auch noch die Thurmsäure in die Produktion einschliessen, so dass der Verlust bedeutend kleiner würde.

Die Versendung der HNO_3 geschieht nur in Flaschen von Glas, Steinzeug oder Thon (touries), welche sorgfältig verpackt werden müssen. Es ist sehr zu beachten, dass rauchende HNO_3, ja selbst HNO_3 von 29° Bé. beim Zusammentreffen mit trockenem Verpackungsmaterial (z. B. bei Bruch) Veranlassung zu Entzündungen geben kann. Es ist zu empfehlen, das Stroh u. dergl. mit einer kalt ges. Lsg. von Glaubersalz, Bittersalz, Chlormagnesium oder dergl. zu tränken. Vergl. R. Haass, Ch. Ind. **1885**. 173.

Statistik. Die Produktionsstatistik aller Länder ist überaus dürftig. Man kann aber auf Grund der Handelsstatistik des S, des Pyrits oder der H_2SO_4, des Chilisalpeters und des Konversionssalpeters eine ungefähre Vorstellung von der Menge der auf der Erde fabrizirten HNO_3 gewinnen.

Wegen der besonderen Produktionsverhältnisse der Vereinigten Staaten von Nordamerika betrachten wir diese getrennt, fassen aber die Länder Europas zusammen und können die übrigen Länder vernachlässigen.

Im Jahre 1880 führten die Vereinigten Staaten 55 000 t Chilisalpeter ein, wovon sie 7300 t zur H_2SO_4-Fabrikation verbrauchten (s. S. 208); es blieben also 47 700 t Chilisalpeter für andere Zwecke übrig. Da ein Theil des eingeführten Chlorkaliums zur Landwirthschaft verbraucht wurde, so können wir aus der Importziffer keinen Schluss ziehen, sondern nehmen an, dass folgende Vertheilung des Salpeterverbrauchs stattfand:

30 % zur Fabrikation von HNO_3,
4 % zur Fabrikation von Konversionssalpeter (zu Schiesspulver),
66 % zu sonstigen industriellen Zwecken und zur Landwirthschaft.

Demnach sind folgende Mengen Chilisalpeter zu HNO_3 zersetzt worden:

7 300 t bei der H_2SO_4-Fabrikation
14 310 t zu HNO_3 selbst

$\Sigma = 21\,610$ t Chilisalpeter zu 95 % $NaNO_3$.

Dieselben sollten theoretisch 70,412 % HNO_3 oder 15 216 t HNO_3 geben, oder nach Abzug von 7,5 % Fabrikationsverlust: 14 075 t HNO_3.

Nach Europa gelangten 139 100 t Chilisalpeter, wovon 25 700 t zur H_2SO_4-Fabrikation verbraucht wurden, so dass 113 400 t zu anderer Verwendung übrig blieben. Hier nehmen wir folgende Vertheilung vor:

25 % zur Fabrikation von HNO_3,
20 % zur Fabrikation von Kalisalpeter,
55 % zu sonstigen industriellen Zwecken und zur Landwirthschaft.

Demnach sind folgende Mengen Chilisalpeter in Europa zu HNO_3 zersetzt worden:

25 700 t bei der H_2SO_4-Fabrikation
28 350 t zu HNO_3 selbst

$\Sigma = 54\,050$ t Chilisalpeter zu 95 % $NaNO_3$.

Dieselben sollten theoretisch 70,412 % HNO_3 oder 38 058 t HNO_3 oder nach Abzug von 6 % Fabrikationsverlust 35 775 t HNO_3 ergeben.

Demnach erhalten wir folgende

Uebersicht der Salpetersäure im Jahre 1880:

Land	Bezeichnung	Chilisalpeter zersetzt t	HNO_3 theoretisch t	Verlust geschätzt %	Produktion an HNO_3 t
Vereinigte Staaten von Nordamerika . . .	zu Schwefelsäure	7 300	5 140	6,0	4 832
	zu Salpetersäure	14 310	10 076	8,27	9 243
	Im Ganzen . .	21 610	15 216	7,5	14 075
Europa	zu Schwefelsäure	25 700	18 096	5	17 191
	zu Salpetersäure	28 350	19 962	6,90	18 584
	Im Ganzen . .	54 050	38 058	6	35 775
Auf der Erde 1880		75 660	53 274	6,43	49 850

Von dieser Menge HNO_3 wurde ein Theil gar nicht kondensirt, der grössere Theil aber in Form von HNO_3 verschiedener Konzentration gewonnen.

Im Jahre 1890 wurden in die Vereinigten Staaten 88 039 t Chilisalpeter eingeführt; davon wurden 12 600 t zur H_2SO_4-Fabrikation verbraucht (s. S. 209), so dass 75 439 t zu anderweitiger Verwendung übrig blieben. Wir nehmen dafür folgende Vertheilung an:

30 % zur Fabrikation von HNO_3,
4 % zu Konversionssalpeter,
66 % zu sonstigen industriellen Zwecken und zur Landwirthschaft.

Demnach sind folgende Mengen Chilisalpeter zu HNO_3 zersetzt worden:

12 600 t bei der H_2SO_4-Fabrikation
22 632 t zu HNO_3 selbst
$\Sigma =$ 35 232 t Chilisalpater zu 95 % $NaNO_3$.

Dieselben sollten theoretisch 70,412 % oder 24 808 t HNO_3 oder nach Abzug von 7 % Fabrikationsverlust 23 071 t HNO_3 ergeben.

Nach Europa wurden 567 967 t Chilisalpeter zu unmittelbarem Verbrauch eingeführt (s. S. 301); davon wurden 32 600 t zur Fabrikation von H_2SO_4 verbraucht, mithin blieben 535 367 t zu anderen Zwecken übrig. Wir nehmen dafür folgende Vertheilung an:

15 % zur Fabrikation von HNO_3,
5 % zu Konversionssalpeter,
80 % zu anderen industriellen Zwecken und zur Landwirthschaft.

Hiernach sind folgende Mengen Chilisalpeter zu HNO_3 zersetzt worden:

32 600 t bei der H_2SO_4-Fabrikation
80 305 t zu HNO_3 selbst
$\Sigma =$ 112 905 t Chilisalpeter zu 95 % $NaNO_3$.

Dieselben sollten theoretisch 70,412 % oder 79 499 t oder nach Abzug von 5 % Verlust 75 524 t HNO_3 liefern.

Hiernach ergibt sich folgende

Uebersicht der Salpetersäure im Jahre 1890:

Land	Bezeichnung	Chilisalpeter zersetzt t	HNO_3 theoretisch t	Verlust geschätzt %	Produktion an HNO_3 t
Vereinigte Staaten von Nordamerika . . .	zu Schwefelsäure	12 600	8 872	5,5	8 384
	zu Salpetersäure	22 632	15 936	7,84	14 687
	Im Ganzen . .	35 232	24 808	7	23 071
Europa	zu Schwefelsäure	32 600	22 954	4	22 036
	zu Salpetersäure	80 305	56 545	5,41	53 488
	Im Ganzen . .	112 905	79 499	5	75 524
Auf der Erde 1890		148 137	104 307	5,48	98 595

Von dieser Menge HNO_3 ist ein Theil gar nicht kondensirt, der grössere Theil aber in Form von HNO_3 verschiedener Konzentration erhalten worden.

Seitdem hat in Folge der Einführung des rauchlosen Schiesspulvers die HNO_3-Produktion noch sehr bedeutend zugenommen, während die Conversion des Chilisalpeters in Kalisalpeter so stark hat eingeschränkt werden müssen, dass bei gedrückten Preisen auch eine ausgedehntere Verwendung des Chilisalpeters in der Landwirthschaft als Düngemittel ermöglicht wurde.

Da es schwierig und kostspielig ist, HNO_3 zu transportiren, so wird sie meistens am Orte ihres Bedarfs fabrizirt. Die Handelsstatistik weist daher nur sehr kleine Zahlen auf.

Aus der Statistik des Deutschen Reiches, durch Schätzung ergänzt, ausführlicher in Ch. Ind. **1894**, 223, ergibt sich folgende Uebersicht der

Salpetersäure in Deutschland:

Jahr	Chilisalpeter zu Salpetersäure (geschätzt)		Salpetersäure mit 50 % HNO_3 fabrizirt (geschätzt)	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	Preis in Mk. für 100 kg	
	Menge t	Prozent des Gesammt-Verbrauchs	t	Menge t	Werth in 1000 Mk.	Menge t	Werth in 1000 Mk.	Menge t	bei Einfuhr	bei Ausfuhr
1880	10 090	18,90	13 356	94,5	40	865,5	389	12 585	—	—
1885	11 018	7,14	14 585	304,7	98	752,4	256	14 138	32	34
1890	34 936	10,57	46 738	487	131	412,5	120	46 812	27	29
1891	42 824	11,10	57 292	390,9	102	416,2	117	57 267	26	28
1892	40 191	10,86	53 769	461	120	461	129	53 769	26	28
1893				643	167	529	148		26	28

Die Ein- und Ausfuhr der anderen Länder beläuft sich auch immer nur auf wenige hundert Tonnen im Jahre

Oesterreich-Ungarn erzeugte im Jahre 1880 1560 t HNO_3 und führte 151,8 t ein und 186,1 t davon aus.

Frankreich führte folgende Mengen HNO_3 ein und aus:

Jahr	Import		Export		Verbrauch vom Import	
	Menge t	Werth in 1000 Frcs.	Menge t	Werth in 1000 Frcs.	Menge t	Werth in Frcs.
1889	339,6	101,9	415,8	124,7	332,8	99 847
1890	539,4	140,2	416,7	108,3		
1891	551,9	143,5	463	120,5		

England erzeugte 1890 3230 t HNO_3.

Die Preise der HNO_3 in Deutschland sind bereits aus der früheren Tabelle ersichtlich. Im Kleinhandel stellten sich dieselben nach Heinzerling wie folgt:

Salpetersäure	Mark für 100 kg
Gereinigte 1,48 SG. (47° Bé.)	110
„ von 1,38 SG. (40° Bé.)	40
„ „ 1,32 „ (36° Bé.)	28
Chemisch reine von 1,48 SG.	190
„ „ englische von 1,2 SG.	35
Rothrauchende von 1,48 SG.	115
„ gereinigt von 1,525 SG.	150
Rohe HNO_3 von 77 % HNO_3	24

Nachtrag. Nach den neuesten Ermittelungen betrug der Verbrauch an Chilisalpeter auf der Erde während der mit dem 1. Juli beginnenden Fiskaljahre:

1889 bis 1890	930 000 t
1890 „ 1891	915 000 „
1891 „ 1892	870 000 „
1892 „ 1893	840 000 „
1893 „ 1894	975 000 „

Jurisch.

Stickstoffoxydul.

Geschichtliches. Das Stickoxydulgas wurde 1776 von Priestley entdeckt, 1809 von Davy genauer untersucht und dann von Faraday zu einer Flüss. komprimirt. Wegen seiner spezifischen Wirkung auf den menschlichen Organismus erhielt es von Davy den Namen Lachgas (laughing gas). Als Betäubungsmittel während des Zahnausziehens wurde es zuerst 1844 von H. Wells, angewandt. Seit 1867 breitete sich seine Anwendung zu diesem Zwecke über ganz Europa und Amerika aus. (O. Liebreich in Hofmann's Ber. 1875. 216; Schrauth Das Lustgas, Bonn 1889).

Darstellung. Das Stickoxydul, N_2O, entsteht bei vielen Reaktionen durch Reduktion der Oxydationsstufen des N (vergl. S. 166, 168, z. B. bei Einwirkung von SO_2 auf heisse, verdünnte HNO_3). Ferner beim Behandeln von gekörntem Zn oder Zinnchlorürlsg. mit HNO_3. Die Darstellung im Grossen geschieht jedoch fast nur durch Erhitzung von Ammoniumnitrat. Es ist wichtig, ganz reines Ammoniumnitrat anzuwenden.

Früher bereitete man dasselbe durch Neutralisation reiner HNO_3 durch reines Ammoniumkarbonat, jetzt durch Umsetzung aus $(NH_4)_2SO_4$ und KNO_3, wobei aus der Flüss. zuerst K_2SO_4 sich abscheidet, während NH_4NO_3 in Lsg. bleibt. Die letztere wird eingedampft und zur Krystallisation gebracht. E. Carez (D.R.P. Nr. 48278 v. 22. Dez. 1888) zersetzt $(NH_4)_2SO_4$ durch Baryumnitrat. (Das letztere Salz stellt er aus $BaSO_4$ durch Reduktion mit Kohle, Kochen der BaS-Lsg. mit S, um ätzbarytfreie Lauge zu erhalten, und Umsetzung mit $NaNO_3$ her.) Das NH_4NO_3 muss frei von Chloriden und Sulfaten sein.

Das NH_4NO_3 wird in Retorten erh. Die Gasentwickelung beginnt bei 170° nach: $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$. Die Hauptkunst bei der Darstellung besteht in der Regulirung der Feuerung, die bei beginnender Entwickelung gemässigt werden muss. Durch Gasfeuerung lässt sich die Regulirung der T. am leichtesten bewirken.

Bei eingetretener Ueberhitzung bildet sich N, NH_3 und das für den Gebrauch zum Einathmen gefährlichste Nebenprodukt, das NO.

Selbst das aus reinem Material und bei grösster Vorsicht dargestellte Gas bedarf einer Reinigung. Am zweckmässigsten leitet man das Gas durch einige Waschflaschen, welche mit Lsgn. von $FeSO_4$, KOH und mit Kalkmilch beschickt sind. Das gebildete Stickoxydgas wird durch $FeSO_4$ zerstört, die Säure durch das Kali zurückgehalten, und die am wenigsten schädliche Beimengung CO_2 durch die vorgelegte Kalkmilch auch noch absorbirt. 1 kg NH_4NO_3 liefert 182 l N_2O.

Smith und Elmore (D.R.P. Nr. 71279 v. 15. Juni 1892) erh.

trockenen Salpeter mit trockenem $(NH_4)_2SO_4$. Die Gasentwickelung beginnt bei 230° und ist bei 300° beendigt.

Die Untersuchung des N_2O erfolgt am besten nach der Bunsen'schen Methode durch Verbrennung mit H- oder Knallgas. W. Hempel (B. **15**. 903; Ch. Ind. **1882**. 200) fand im reinsten Gase nur 98,8 Vol.-% N_2O.

Die Bestimmung des N_2O neben NO erfolgt nach der Methode von A. Wagner (Fr. **21**. 374; Ch. Ind. **1882**. 332).

Die Bestimmung kleiner Mengen N_2O in anderen Gasen erfolgt durch Absorption in absolutem Alk. (Lunge, B. **14**. 2188; Ch. Ind. **1881**. 425).

Eigenschaften. Das Stickoxydul, N_2O, MG. 44, enthält 2 Vol. N und 1 Vol. O zu 2 Vol. N_2O verdichtet. Gas Vol.-Gew. 22 oder gegen atm. Luft 1.524. Farbloses Gas von schwachem Geruche, welches durch einen Druck von 50 Atm. flüss. wird. Diese Flüss. siedet bei —88° und wird dabei zum Theil fest (bei —115°). Mit CS_2 vermischt und im luftleeren Raum verdampft, erzeugt es Temperaturen bis zu —140°. Es unterhält die Athmung und die Verbrennung oxydirbarer Körper fast wie reiner O. Mit H bildet es eine Art Knallgas.

1 Vol. Wasser oder Alk. lösen nach Bunsen (Gasometrische Methoden **1857**. 168) folgende Vol. N_2O bei 0° und 760 mm auf:

T.	In Wasser	In Alkohol	T.	In Wasser	In Alkohol
2,3°	—	4,0207	16,2°	0,7489	—
2,5	1,1962	—	18,2	—	3,1092
7,0	1,0210	3,7192	20,0	0,6700	—
8,2	0,9791	—	23,0	—	2,8944
11,6	—	3,4501	24,0	0,6082	—
12,0	0,8588	—			

Man thut daher gut, das Gas über heissem Wasser aufzufangen.

Die Löslichkeit des N_2O in anderen Flüss. hat Lunge (B. **14**. 2188; Ch. Ind. **1881**. 425) untersucht.

Eingeathmet, erzeugt es einen Rausch und Heiterkeit und oft schon nach den ersten Zügen Bewusstlosigkeit. Beim Menschen tritt die Bewusstlosigkeit unter der Empfindung eines trommelnden Geräusches im Gehörorgan, eigenthümlichen Wohlbefindens und Lachreizes ein. Bei fortgesetzter Athmung erfolgt vollkommene Bewusstlosigkeit und schliesslich der Tod.

Anwendung. N_2O wird mit Vortheil in allen Fällen benutzt, in denen eine kurze Zeit dauernde Narkose erwünscht ist, also namentlich in der Zahnheilkunde, besonders zum Zahnausziehen. Zur Narkose verbraucht man 22 bis 26 l Gas. (C. Grohnwald, Das Stickoxydulgas als Anästheticum. Berlin 1871; Hofmann's Ber. 217; Goltstein, Physiolog. Wirk. des N_2O, Bonn 1878).

Das Gas darf nicht lange Zeit ununterbrochen eingeathmet werden; es ist zweckmässig, demselben mindestens 0,1 seines Vol. atmosphärische Luft beizumischen; je länger die Narkose dauert, desto mehr Luft muss zugelassen werden; jedoch darf die Menge derselben 0,25 Vol. nicht überschreiten. Die Narkose dauert gewöhnlich nur etwa 1 Minute, doch kann man sie auch verlängern. Sie hinterlässt keine Nachwehen.

Wirthschaftliches. Nach Liebreich wurden in London folgende Mengen N_2O verkauft in Gallonen zu 4,543 l:

1871	1872	1873
146 211	214 478	202 252 Gallonen.

Seitdem hat der Verbrauch sehr bedeutend zugenommen.

Die Versendung des Gases geschieht in eisernen, kupfernen oder stählernen Flaschen im komprimirten Zustande. Die neueste Flasche dieser Art hat R. Hasenclever (Ch. Ind. **1893**. 373) beschrieben. Mitunter lassen sich die Zahnärzte auch ihre Gasometer direkt an Ort und Stelle mit Lachgas füllen.

Jurisch.

Natriumsulfat.

Geschichtliches. Das Natriumsulfat wurde zuerst von Glauber als Destillationsrückstand bei der Darstellung der HCl erhalten und 1658 als sal mirabile beschrieben; später wurde es als Glaubersalz, jetzt in der Technik meist kurzweg als Sulfat bezeichnet.

Vorkommen. 1. Als Thenardit, wasserfrei, rhombisch kryst., findet sich in Spanien, Peru und Russland; 2. als Glauberit, wasserfreies Doppelsalz von Calcium- und Natriumsulfat, ist ziemlich verbreitet; 3. als Mirabellit, wasserhaltiges Natriumsulfat; 4. als Bloedit, wasserhaltiges Natrium-Magnesiumsulfat; 5. als Salzablagerungen und in dem Wasser verschiedener Seen, so in dem „grossen Bassin" zwischen Rocky Mountains und Sierra Nevada (Lunge, Z. ang. Ch. **1893**. 5) und in Russisch Kaukasien (Ch. Ind. **1880**. 167), hier Kriga genannt, als H_2O-haltiges Salz; in Armenien (Abich, J. pr. **38**. 4; Kerl-Stohmann, Techn. Chemie, 3. Aufl. **5**. 246) merkwürdigerweise fast wasserfrei.

Darstellung. Der allergrösste Theil des im Handel vorkommenden Sulfats wird aus Kochsalz und H_2SO_4, bezw. SO_2 und Luft dargestellt; die übrigen Gewinnungsweisen haben theils nur lokale Bedeutung, theils sind sie nur kurze Zeit zur Ausführung gekommen. Der geringe Preis des Sulfats macht es unmöglich, die grossen Quantitäten Glaubersalz zu gewinnen, welche sich als schwache Lsgn. in der Natur finden, ebensowenig wie diejenigen, welche in den chemischen Fabriken nebenher entstehen.

1. Darstellung aus wässerigen Lösungen. a) Aus den Mutterlaugen der Salinen, bezw. den sels mixtes der Salzgärten am Mittelmeer erhält man in gleicher Weise wie aus dem Kieserit von Stassfurt durch eine Umsetzung nach der Gleichung:

$$MgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + MgCl_2$$

bei Anwendung von Winter-T. oder durch künstliche Abkühlung der Laugen Kryst. von Glaubersalz, die durch Umkryst. gereinigt werden. Die Ausscheidung des Glaubersalzes ist vollständiger, wenn man statt der theoretisch nöthigen 2 Mol. Kochsalz 3 Mol. verwendet.

b) Aus dem Pfannenstein der Salinen wird das Glaubersalz durch H_2O gelöst und zur Kryst. gebracht; Gyps bleibt ungelöst zurück.

2. Darstellung durch Glühoperationen. a) Durch Rösten von Kochsalz mit Metallsulfüren bei Luftzutritt mit oder ohne Gegenwart von Wasserdampf.

Folgende Reaktionen können eintreten:

$$2FeS_2 + 8NaCl + 16O = 4Na_2SO_4 + Fe_2Cl_6 + 2Cl$$
$$2FeS_2 + 8NaCl + 19O = 4Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 8Cl$$

oder bei Gegenwart von Wasserdampf:

$$2FeS_2 + 8NaCl + 4H_2O + 15O = 4Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 8HCl.$$

Das von Longmaid im Grossen durchgeführte Verfahren gestattet die Verwendung minderwerthiger Schwefelkiese, bedingt aber, da die Reaktion nicht quantitativ verläuft, einen Verlust von SO_2 und gibt ein Sulfat, welches erstens durch Auslaugung von Fe_2O_3 getrennt werden muss, dann aber auch stark kochsalzhaltig ist.

b) Durch Glühen von Kochsalz mit Sulfaten. Aus Kochsalz und Bittersalz hat de Luna Sulfat hergestellt.

Kochsalz und Gyps erleiden beim Zusammenschmelzen keine Umsetzung, auch nicht beim Ueberleiten von überhitztem Wasserdampf; bei Gegenwart von MnO_2, $MgCO_3$ oder MgO soll Wechselzersetzung unter Entbindung von Cl bezw. HCl eintreten.

Kochsalz und Eisenvitriol: $2FeSO_4 + 4NaCl + 3O = 2Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + Cl_4$.

Kochsalz und Bleisulfat: $2NaCl + PbSO_4 = Na_2SO_4 + PbCl_2$.

Das Chlorblei soll verflüchtigt und durch Bittersalz wieder in Sulfat verwandelt werden.

Bei allen diesen Verfahren ist die Umsetzung keine vollständige, das Glaubersalz wird in Folge dessen stets durch Kochsalz verunreinigt sein. Da ausserdem das Sulfat meist von einem unlösl. Körper durch Auflösen getrennt und darauf die Lsg. wieder eingedampft werden muss, so werden die Verfahren auch zu kostspielig.

c) Durch Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure und

d) durch Erhitzen von Kochsalz mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Luft und Wasserdampf.

Beide Verfahren sollen in Nachfolgendem ausführlich beschrieben werden.

Darstellung von Sulfat aus Kochsalz und Schwefelsäure. Durch Erhitzen von NaCl mit H_2SO_4, also in derselben Weise, wie schon Glauber Sulfat erhielt, wird noch jetzt der grösste Theil des Natriumsulfats hergestellt, geändert haben sich nur die Apparate. Beim Erhitzen von 2 Mol. NaCl und 1 Mol. H_2SO_4 beobachtet man, dass zwar anfänglich starke HCl-Entwickelung eintritt, dass man aber, um die Reaktion zu Ende zu führen, schliesslich sehr stark erh. muss; es tritt also zunächst eine Zersetzung ein in dem Sinne der Gleichung: $2NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + NaCl + HCl$ und erst bei erhöhter T. wirkt das saure Salz auf das zweite Mol. NaCl nach:

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl.$$

Nach diesem Prinzip sind auch die Handöfen der Industrie eingerichtet: man nimmt die erste Phase in einer Pfanne vor und vervollständigt die Umsetzung durch starke Glühhitze im Ofen. Dabei bleibt natürlich die Reaktion nicht genau beim Ende der ersten Phase stehen, und so werden im Grossen nicht 50% aller Säure im ersten Stadium erhalten, sondern 66 bis 70%.

Rohmaterialien. 1. *Kochsalz oder Steinsalz.* Es muss möglichst rein, besonders frei von $CaSO_4$ und Fe_2O_3 sein, soll auch nicht ganz feinkörnig oder gar zu Pulver zermahlen sein, da es sich sonst am Boden der Pfannen festsetzt, ehe die H_2SO_4 es durchdringen kann, und dadurch ein schlechteres Endprodukt und eine grössere Abnützung der Pfanne bedingt. In Deutschland wird das Salz für die Sulfatfabrikation mit 2 % 66grädiger H_2SO_4, die mit 3 bis 4 Thln. H_2O verd. ist, denaturirt und ist dann steuerfrei. Fabriken, welche einen Steuerbeamten auf dem Werk stationirt haben, brauchen nur 1 % 66grädiger H_2SO_4 anzuwenden, die mit 1 Thl. H_2O verd. ist. Es werden also im ersteren Falle entweder 80 kg, entsprechend 68,4 l 21grädiger H_2SO_4, oder 100 kg, entsprechend 88,2 l 17grädiger H_2SO_4, im letzteren Falle nur 20 kg oder 14,6 l 39grädiger H_2SO_4 zur Denaturirung von einer Tonne Salz verwendet.

2. *Schwefelsäure.* Dieselbe sollte nie unter 55° Bé. stark sein, am besten arbeitet man mit 59 bis 60° Säure; ist dieselbe stärker, so wird die anfängliche HCl-Entwickelung so stürmisch, dass der Inhalt der Pfanne bis in die Thonleitungen gehoben wird, und ausserdem wird die Masse zu schnell fest, ehe noch die gewünschte Mischung und Zersetzung eingetreten ist. Man verwendet meist Kammersäure, wo diese zu schwach ist, Gloversäure. Bei letzterer ist besonders darauf zu achten, dass dieselbe nicht viel Fe_2O_3 (Flugstaub) enthalte, da sonst das Sulfat für Glasfabriken untauglich wird. N-Verbindungen sowie As-Gehalt sind insofern schädlich, als sie die HCl Cl- und As-haltig machen.

3. *Produkte, welche neben Sulfat noch Kochsalz oder freie Schwefelsäure enthalten.* Dabei kommt besonders das Bisulfat (Salpeterschlacke, nitre-cake) der HNO_3-Fabriken in Betracht. Bei der enormen Menge HNO_3, die, abgesehen von der H_2SO_4-Fabrikation, in der Theerfarbenindustrie, sowie zur Darstellung des rauchlosen Pulvers und vieler Sprengstoffe gebraucht wird, fallen so grosse Quantitäten Bisulfat als Nebenprodukt, dass man gezwungen ist, dieselben auf Sulfat zu verarbeiten. Meist gibt man der gewöhnlichen Sulfatcharge 10 % vom Salz an Bisulfat hinzu und zieht die entsprechende Menge H_2SO_4 ab, in vielen Fällen arbeitet man aber auch ganz ohne H_2SO_4, nur mit Bisulfat und Kochsalz.

Darstellung. Die Darstellung von Sulfat und HCl in Glasretorten und eisernen Cylindern soll nur erwähnt werden. In beiden Fällen kommt es hauptsächlich auf die Gewinnung von HCl an und es verdient dabei betont zu werden, dass man, um möglichst reine HCl zu erhalten, weniger als die theoretische Menge H_2SO_4 anwendet. Man erhält dann ein Sulfat, welches noch viel Kochsalz enthält und daher erst noch in einem Sulfatofen umgearbeitet werden muss, falls die örtlichen Verhältnisse dies zulassen, sonst werthlos ist.

Die Darstellung von Sulfat in Oefen ist diejenige Methode, nach der jetzt noch die grösste Menge des Sulfats erzeugt wird. Man theilt hier, wie vorher erwähnt, die Arbeit in zwei Theile, nämlich in die bei niedrigerer T. vor sich gehende Arbeit in der Pfanne oder Schale und in die höhere T. erfordernde Arbeit im Ofen, dem Calcinirraum. Für den Ofen selbst sind zwei Formen zu unterscheiden: der Flammofen und der Muffelofen. Im ersteren wird das Arbeitsgut in direkte Berührung mit den Feuergasen gebracht und diese mischen sich mit

der entstehenden HCl. Bei den Muffelöfen kommt die Beschickung nicht in direkte Berührung mit den Feuergasen; dieselbe liegt vielmehr in einer Muffel, welche von oben und unten durch die Flamme bestrichen wird und aus welcher die HCl durch eine besondere Leitung abgeführt wird.

Wir geben zunächst die Skizze und Beschreibung eines Flammofens mit Bleipfanne nach Lunge, Sodaindustrie 1879. 2. 48.

Ein Rost A (Fig. 64) ist mit Steinkohlen- oder besser Koksfeuerung versehen; die Flamme streicht über die Feuerbrücke b in den Ofen B,

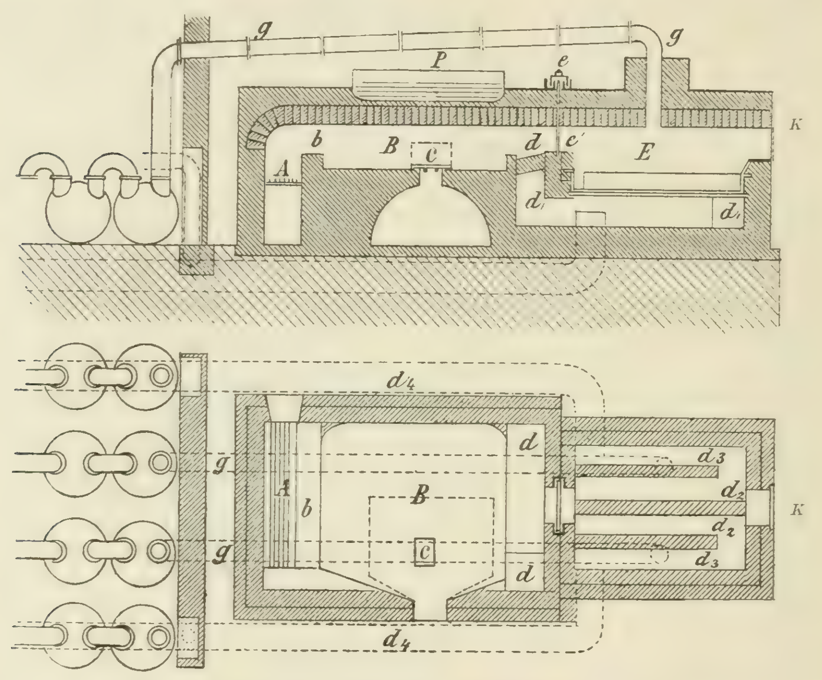


Fig. 64. Flammofen mit Bleipfanne, Längsschnitt und Grundriss.

dessen Sohle aus auf der hohen Kante stehenden, sehr harten und sehr eng zusammengestellten Chamotteziegeln besteht. Ein gusseiserner Schieber e mit angegossenem Rande, dessen rechtwinkelig abgebogener Theil in eine mit Sand angefüllte Rinne taucht, gestattet es, nach Belieben die Kommunikationspassage e' des Calcinirraumes B mit dem Schalenofen (Cuvette) E herzustellen oder abzuschliessen. Der Boden des Schalenofens ist aus starkem (20 mm) Blei hergestellt in Form einer flachen Schale, die auf einer starken Gusseisenplatte ruht; er ist von einem Gewölbe bedeckt, in welchem eine oder zwei thönerne Röhren g zur Abführung des HCl-Gases eingelassen sind. Geheizt wird die Schale von unten durch die Feuergase von A, welche schon durch B gestrichen sind und sich dort mit sauren Dämpfen beladen haben; sie gehen in zwei Füchsen d, d zu beiden Seiten von e' abwärts, streichen zweimal unter der Cuvette in den Zügen d_1, d_2, d_3 hin und her und gehen dann durch die unterirdischen Züge d_4 und die Kondensationsvorrich-

tung zu einem gut ziehenden Schornstein. Auf dem Gewölbe des Calcinirraumes *B* oder an einer anderen passenden Stelle befindet sich eine Bleischale *P* zum Vorwärmen der zur Zersetzung dienenden H_2SO_4.

Man trägt das Salz (250 kg) durch die Thür *K* in die Schale ein und lässt die zur Zersetzung nöthige Menge H_2SO_4 durch einen gekrümmten Trichter aus einem Messgefässe zufliessen. Die Angaben über die Menge der Säure sind sehr verschieden. Nach Payen sollen auf 250 kg Salz 300 kg 60grädiger H_2SO_4 angewendet werden, nach dem offiziellen belgischen Bericht von 1855 271 kg, nach Stohmann-Kerl 225 kg. Die letzte Zahl entspricht nach Lunge dem in England stets beobachteten Verbrauch; dabei ist aber nicht angegeben, auf welchen Gehalt des Salzes sich die Angaben beziehen. Das in Deutschland vorzugsweise verarbeitete 99%ige Stassfurter Steinsalz erfordert theoretisch 106 % 60grädige Säure, man wendet in der Praxis 108 bis 110 % allgemein an.

Man mischt Salz und Säure mit Hülfe von eisernen Rührkrücken gut zusammen, gibt ein wenig Talg oder minderwerthiges Oel zur Vermeidung des Schäumens in die Pfanne und lutirt die Thür *K*. Es entwickeln sich Ströme von salzsaurem Gase, die durch *g* zur Kondensation geführt werden. Die Feuergase erh. die Pfanne so lange, bis der Inhalt dickteigige Konsistenz angenommen hat, dann hört man mit dem Feuern auf, öffnet den Schieber *e* und schafft die halbfertige Masse durch *e* mit einer Art hohler Schaufel nach *B* hinüber; hierbei ist ein Ausblasen von HCl-Gas aus der Arbeitsthür schwer zu vermeiden und daher ein Gasfang über dieser anzurathen. Dann lässt man den Schieber *e* wieder herab und beschickt die Schale von neuem. Die Masse in *B* wird mittelst eines Spatels möglichst gleichmässig über der ganzen Sohle ausgebreitet. Die Feuergase von *A* bestreichen nun die Masse, dieselbe stösst dicke Nebel von HCl aus und wird trocken; sie muss dann noch mehrmals umgekrückt und alle grossen Stücke in ihr müssen zerschlagen werden. Wenn die ganze Masse ins Glühen gekommen ist und keine HCl-Dämpfe mehr ausstösst, wird sie als fertig betrachtet; alsdann wird die Platte *c* in der Mitte des Ofens aufgehoben und der Inhalt desselben mit einer Krücke in das darunter befindliche Gewölbe gezogen, wo er sich erst abkühlt, um dann nach dem Magazin geschafft zu werden.

Statt, wie beschrieben, die HCl aus Ofen und Pfanne getrennt abzuführen, lässt man auch die Gase der Pfanne mit in die Feuergase eintreten und hat dann zwar nur eine Kondensation für die HCl nöthig, erhält aber nicht so starke HCl wie bei getrenntem Gang.

Die Bleipfannen werden nur in den seltenen Fällen angewendet, wo es sich darum handelt, ein Fe-freies Sulfat für Glasfabriken herzustellen, meist finden sich statt derselben gusseiserne Schalen, über die später gesprochen werden soll. Für Massenproduktion verzichtet man darauf, die Abhitze des Ofens zum Heizen der Pfannen zu benutzen, und wendet für diese eigene Feuerungen an; man kann dann mit einer Pfanne zwei Oefen bedienen. Zur Feuerung des Ofens verwendet man am besten Koks, damit die Kondensationseinrichtungen nicht durch Russ verstopft werden, oder man versieht den Ofen mit Gasfeuerung.

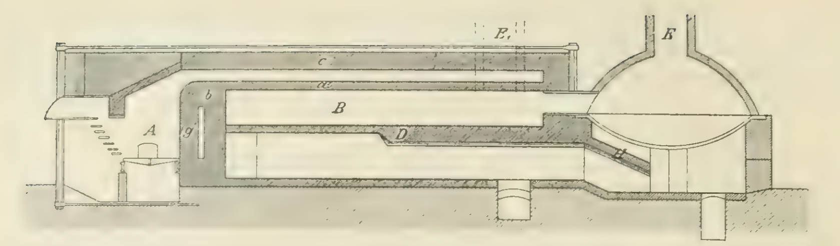
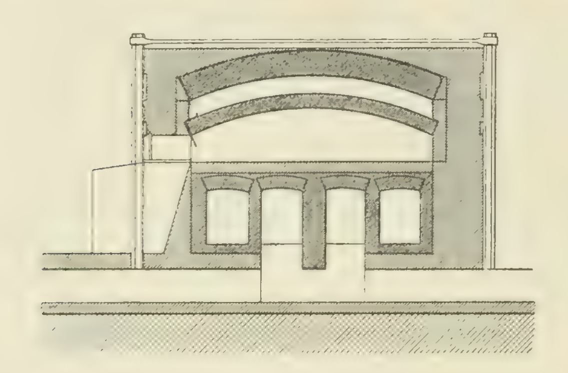
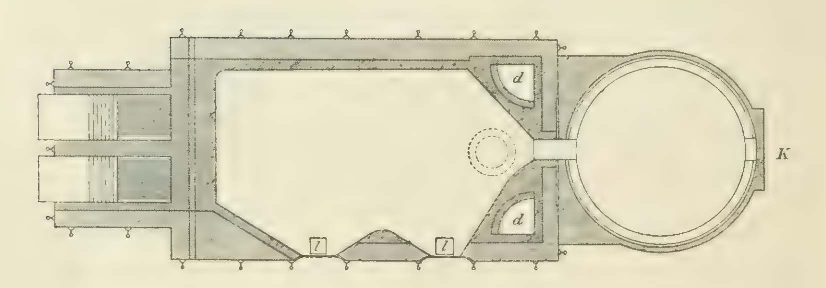


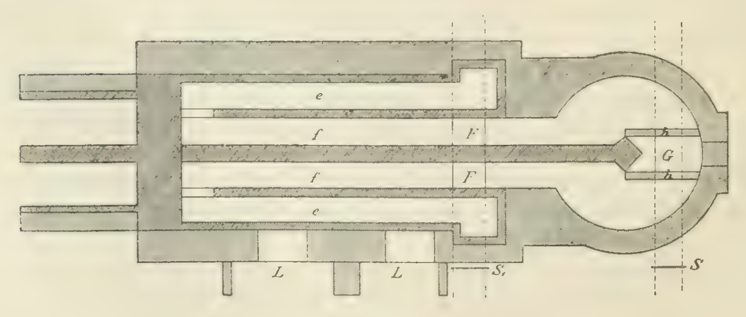
Fig. 65. Muffelofen mit Eisenpfanne. Längsschnitt.



Querschnitt.



Horizontalquerschnitt durch die Muffel.



Horizontalquerschnitt durch die Feuerzüge.

Muffelofen mit Eisenpfanne[1]). Fig. 65 zeigt zwei Vertikal- und zwei Horizontalquerschnitte.

Die Feuerung *A* ist hier ein Treppenrost mit zwei Treppen; durch abwechselnde Beschickung soll vollständige Verbrennung ohne Luftüberschuss erzielt werden. Die Feuergase gehen über der Feuerbrücke *b* und dem Gewölbe *a* der Muffel *B* und unter dem Obergewölbe *c* entlang und fallen dann durch die Kanäle *d*, *d* unter die Sohle der Muffel. Hier ziehen sie durch die äusseren Kanäle *e*, *e* nach vorn und kommen durch die inneren Kanäle *f*, *f* zur Schale, umspülen diese und fallen bei *G* in den Fuchs. Durch Schliessen des Schiebers *S* und Oeffnen des anderen Schiebers *S'* ist es möglich, die Feuergase durch *F* abzuleiten, ehe sie unter die Schale getreten sind. Beide Schieber befinden sich an einer gemeinsamen Aufhängung, so dass, wenn der eine geschlossen wird, der andere sich hebt und den Feuergasen Abzug gewährt. Die Feuerbrücke *b* ist durch den nach beiden Seiten offenen Schlitz *g* durchbrochen, es soll dadurch Abkühlung und bessere Konservirung von *b* erzielt werden. Unter dem vierten Theil der Schale *C* befindet sich ein Gewölbe *H*. welches die Schale schützen soll. Der Abzug der Feuergase soll dicht unter dem Schalenboden stattfinden, zu welchem Zwecke die Wangen *h*, *h* aufgemauert sind; man lässt auch und wohl richtiger, die Feuergase an der Sohle durch *g* in den Fuchs fallen. Das Mauerwerk des Ofens ist, soweit es mit dem Feuer in Berührung kommt, aus bestem Chamottematerial mit möglichst engen Fugen hergestellt, das Gewölbe *a* bekommt noch einen Beschlag aus Chamotte und Salz, um es besonders gasdicht zu machen. Die Sohle der Muffel *B* wird aus Chamotteplatten hergestellt, welche die Kanäle *e*, *f*, *f*, *e* überdecken, auf den Wangen, die ihnen als Auflage dienen, stumpf zusammenstossen und sich in der Längsrichtung überblatten. Da die Platten nahe der Schale, wohin das Sulfat aus dieser übergeschöpft wird, am meisten leiden, so sind sie bis zur Mitte des Ofens durch halbsteinige Gewölbebogen, die von Wange zu Wange gespannt sind, verstärkt.

Die zuerst von Gamble 1839 eingeführte eiserne Schale ist in ihrer jetzigen Gestalt von flacher runder Form mit 2,7 bis 3,3 m innerem Durchmesser und 500 bis 750 mm Tiefe; man gibt ihr eine Eisenstärke

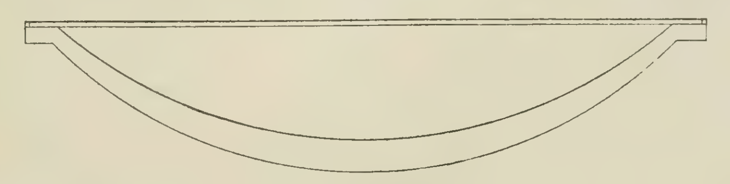


Fig. 66. Sulfatschale.

von 125 bis 175 mm am Boden und 50 bis 75 mm am Rande. Die Schale unserer Zeichnung hat, wie die Fig. 66 zeigt, einen aufrechtstehenden Kranz auf dem horizontalen Flansch, gegen welchen sich das Gewölbe legt. Man verwendet aber auch Schalen mit glattem Flansch

[1]) Der Ofen ist in der Fabrik von Kunheim und Co. (Niederschönweide) in Betrieb und wird mit Erlaubniss des Herrn Dr. Kunheim beschrieben.

und solche ohne Flansch und legt dann das Gewölbe über der Schale unabhängig von derselben an. Muss die so eingemauerte Schale ausgewechselt werden, so bleibt der grösste Theil des Mauerwerks stehen, nur eine Wand wird abgebrochen und die alte Schale kann herausgezogen und eine neue eingeschoben werden. Andererseits ist zu berücksichtigen, dass die Schale während der Arbeit gewissermassen unter einem Kasten steht, dass eine durch irgend welche Ursache eingetretene Undichtheit ihrer Untermauerung nicht gesehen werden kann und dass dadurch HCl-Gas, statt in die Kondensation zu gehen, nach dem Schornstein gezogen werden kann. Ruht das Gewölbe der Schale aber auf dieser Untermauerung, so muss es zwar bei jedem Schalenbruch heruntergeschlagen und für die neue Schale von neuem aufgeführt werden, es ist aber eine Verbindung der HCl-Gase mit dem Feuerzug absolut ausgeschlossen.

Der Kranz auf dem Schalenrande ist an zwei gegenüberliegenden Stellen unterbrochen, die als Arbeits- und Ueberschöpföffnungen dienen.

Das Salz wird durch das Arbeitsloch K in die Schale geworfen und dann das Loch durch Vorsetzen einer Bleithür geschlossen. Seitlich am Schalengewölbe ist ein etwa 100 mm weites Loch, durch dieses wird das 1.5 m lange Bleirohr eines Einlauftrichters gesteckt, welches unten durch verbleites Flacheisen versteift ist. Die in einem gusseisernen oder bleiernen Gefäss abgemessene Säure läuft in den Trichter und wird durch denselben nach der Mitte der Schale auf das Salz geführt; man verhindert so, dass die Säure direkt auf die heisse Schalenwandung fliesst und diese zerstört. Statt in der beschriebenen Weise lässt man da, wo man Fall genug hat, die Säure oben durch das Gewölbe mitten über dem Salz durch ein gusseisernes Rohr einfliessen. Ist alle Säure eingeflossen, so zieht man das Trichterrohr heraus und schliesst die Oeffnung mit einem Stöpsel. Nun muss die Beschickung gemischt werden. Zu dem Zwecke befindet sich in der Bleithür K eine etwa 100 mm im Quadrat messende Oeffnung, durch die der Spatel eingeführt wird; um demselben Führung zu geben und die Arbeit zu erleichtern, wird vor dem Loch eine Rolle in zwei auf dem Schalenrande angeschraubte seitliche Klauen eingelegt. (Die Rolle wird beim Beschicken und Ueberschöpfen abgenommen.) Mit dem Spatel wird so lange gerührt, bis alles „aufgelöst“, d. h. bis die Masse ganz gleichmässig geworden ist, bis keine Klumpen mehr in derselben sind und auch nicht etwa noch Salz am Boden der Schale festsitzt. Man gibt etwas Fett hinzu und klopft die Bleithür fest gegen das Mauerwerk, verschliesst auch die kleine Arbeitsthür und wirft rings um die Ränder des Bleibleches Salz zur besseren Abdichtung. Jetzt erst erhält die Schale bei normalem Betrieb durch Heben des Schiebers S Feuer. Die Reaktion wird sehr heftig, häufig steigt der Schaleninhalt bis über den Rand der Schale, bald aber hört das Schäumen auf, die Masse fällt zusammen und wird dickflüssig. Nun muss genau aufgepasst werden, dass die Masse nicht zu trocken wird und doch wieder andererseits im Ofen nicht „läuft“, d. h. noch zu dünnflüssig ist. Durch Heben des Schiebers S' wird das Feuer von der Schale abgesperrt, der bisher geschlossene Verbindungsschieber zwischen Schale und Ofen wird geöffnet und der Inhalt der Schale nach dem Ofen übergeschöpft. Sollten sich etwa Krusten festgesetzt haben, so müssen dieselben sorgfältig von der Schale

losgestossen werden, denn sie können leicht zu Ueberhitzungen und zum Springen der Schale Veranlassung geben. Der Verbindungsschieber wird wieder geschlossen, die Schale neu beschickt und auf der Muffelsohle die übergeschöpfte Portion gut ausgebreitet. Die Arbeit ist hier dieselbe wie im Flammofen; das fertige Sulfat wird durch die Oeffnungen l, l' in zwei Räume L, L' geschafft, in denen es so lange verbleibt, bis die nächste Charge entleert werden muss. Das fertige Sulfat stösst an der Luft starke Dämpfe von H_2SO_4 aus; man kann diese Belästigung wenigstens etwas mildern, wenn man das heisse Sulfat mit einer dünnen Schicht von kaltem Produkt überdeckt.

Die HCl wird getrennt aus Schale und Herd abgeführt durch die Oeffnungen E und E_1. Der Abzugskanal E_1 wird zwischen Muffel- und Obergewölbe vom Feuer umstrichen und es ist dadurch Gelegenheit gegeben, dass durch Undichtheiten salzsaures Gas in die Feuergase tritt. Um dies zu verhindern, lässt man den Kanal E' seitlich aus dem Ofen treten, so dass das Muffelgewölbe nicht durchbrochen zu werden braucht.

Kritik beider Ofenkonstruktionen. In England arbeitet man meist in Flammöfen, in Deutschland, Frankreich und Oesterreich fast nur in Muffelöfen; in Belgien sind die letzteren seit dem Jahre 1855 obligatorisch. Ueber die Zweckmässigkeit der einen oder der anderen Ofenkonstruktion kann man nur von Fall zu Fall entscheiden. Der Muffelofen braucht, da die Flamme erst indirekt auf die zu erhitzende Masse wirkt, mehr Kohlen als der Flammofen; deshalb nutzt man auch die Wärme der abgehenden Feuergase des Muffelofens meist noch zur Erhitzung der Pfanne aus. Dadurch aber bringt man beide Operationen der Sulfatbereitung in eine Abhängigkeit, die häufig genug Störungen verursacht. Erst durch genaues Erkennen des für den Ofen nöthigen Zuges und häufiges Kontroliren desselben gelingt es, den regelmässigen Betrieb so einzurichten, dass die Schalen- und Ofenarbeit richtig in einander greifen und der Ofen nicht längere Zeit unbenutzt bleibt. Der Muffelofen liefert ein konzentrirteres salzsaures Gas, welches leichter zu starker wässeriger Säure zu kondensiren ist, als der Flammofen; bei diesem wird die Kondensation der Gase überdies durch den Russ der Feuergase erschwert. Man heizt in Folge dessen die Flammöfen mit Koks, die zwar theurer sind als die gewöhnliche Steinkohlenfeuerung, aber durch ihre rauchlose Verbrennung die Kondensation der HCl erleichtern. Da man in England Massenproduktion des theuren Arbeitslohnes wegen erstreben muss, so wird die Schale meist durch ein eigenes Feuer erh. und dadurch die vorher besprochene Abhängigkeit zwischen Schalen- und Ofenarbeit vermindert. Man kann ausserdem für dieselbe Herdgrösse im Flammofen grössere Chargen machen, als im Muffelofen, denn es ist leichter, die dickere Schicht bei direkter Feuerberührung abzurösten, als die dünnere in der Muffel. Schliesslich muss noch hervorgehoben werden, dass der Muffelofen sehr viel Reparaturkosten verursacht. Das Muffelgewölbe darf nicht besonders stark sein, da sonst die Wärmeleitung für die Muffel zu gering sein würde, und doch wird dieses Gewölbe aussen von den Feuergasen, innen von der HCl angegriffen. Dazu kommt noch, dass durch geringe Undichtheiten leicht HCl in die Feuerzüge tritt und nicht kondensirt in den Schornstein geht.

Man hat diesen Uebelstand durch besonders sorgfältige Mauerung

und nach dem Vorgang von Gamble und Deacon dadurch zu heben gesucht, dass man im Feuerraum einen schwächeren Zug gibt als in der Muffel, so dass also wohl Feuerluft in die HCl kommen, nicht aber umgekehrt HCl in die Feuergase entweichen kann.

Fassen wir das Gesagte kurz zusammen, so liegt der Hauptvorzug des Muffelofens darin, dass er eine leichte Kondensation der HCl zu so starker Säure ermöglicht, wie sie im Handel verlangt wird; als Vorzüge des Flammofens sind hervorzuheben seine geringe Reparaturbedürftigkeit und grössere Leistungsfähigkeit.

Mechanische Oefen. Bei den vorher beschriebenen Oefen ist man von der Geschicklichkeit des Arbeiters sehr abhängig, sowohl was eine gute Qualität des Sulfats als die Schonung und Erhaltung von Schale und Ofen betrifft. Man hat deshalb vielfach Versuche mit neuen Oefen gemacht, welche die Handarbeit durch Maschinenkraft ersetzen. Da aber die einzelnen Theile des mechanischen Betriebes mit dem Feuer oder gar mit HCl-Gas und flüss. Säure in Berührung kommen müssen, so stösst man überall auf Schwierigkeiten, deren Ueberwindung nur ganz allmählich gelingt. Hasenclever konstatirt zwar in seinem Bericht über die Entwickelung der Sodaindustrie im Jahre 1890 (Ch. Ind. 1891. 190) ein weiteres Fortschreiten in der Einführung des mechanischen Ofens in Deutschland, indessen dürfte die Entwickelung desselben noch nicht abgeschlossen sein, denn man hat in den Fabriken, welche den mechanischen Betrieb eingeführt haben, immer noch die alten Oefen in Thätigkeit gelassen.

1. Der Ofen von Jones und Walsh (Fig. 67). Eine flache gusseiserne Schale mit aufstehendem Rand ruht auf einem massiven Mauerwerk und ist von einem Gewölbe überspannt, an dessen einer Seite die Feuerung, an dessen anderer Seite der Abzug nach der Kondensation und dem Schornstein angebracht ist. Das Ganze stellt also einen Flammofen von kreisrundem Querschnitt mit gusseiserner Sohle dar. In der Schale wird durch Zahnradantrieb ein Rührwerk bewegt, dessen vier horizontale Arme *h* in verschiedenen Abständen von der Mitte vertikale Rührer *i* mit Schaufeln *k* tragen. Das Salz wird während des Ganges des Rührwerks eingetragen und dann die Säure zulaufen gelassen. Die HCl-Entwickelung ist weit weniger stürmisch wie bei der Handarbeit, man ist auch in der Lage, etwaige Fehler in der Beschickung nach Untersuchung des Gemisches durch Zugabe von Salz oder Säure auszugleichen und erhält ein fertiges Sulfat von ganz gleichmässiger feinpulveriger Beschaffenheit und ausgezeichneter Qualität. Eine Aenderung des Ofens besteht darin, dass der Antrieb unter die Schale verlegt ist, dass also nur ein kurzes Stück Welle mit dem Feuer und der HCl in Berührung ist, und dass das obere Gewölbe zur Einführung des Salzes benutzt werden kann. Ausserdem liessen sich Jones und Walsh einen Ofen patentiren (D.R.P. Nr. 1125 vom 20. Oktober 1877), bei dem sich die Schale dreht, während die Rührer fest stehen. In einem Zusatzpatent (D.R.P. Nr. 11953) patentiren Jones und Walsh zusammen mit Henry Fell Pease die Anbringung eines Schabers, der, auf den bewegten Teller heruntergelassen, das Sulfat nach der Peripherie transportirt, wo es durch ein Loch selbstthätig weggeschafft wird.

2. Der Ofen von Black und Hill theilt die Operation wieder

in zwei Theile und benutzt den vorher beschriebenen Ofen für das Calciniren, während zum Mischen des Salzes mit H_2SO_4 und für die erste Zersetzung ein von aussen geheizter, mit horizontaler Welle versehener Apparat dient. Larkin (Soc. Ch. Ind. 1885. 316; W. J. 1885. 240) konstruirt bei sonst gleicher Anordnung den Calcinirofen als Muffel, die durch mehrere Feuer geheizt wird.

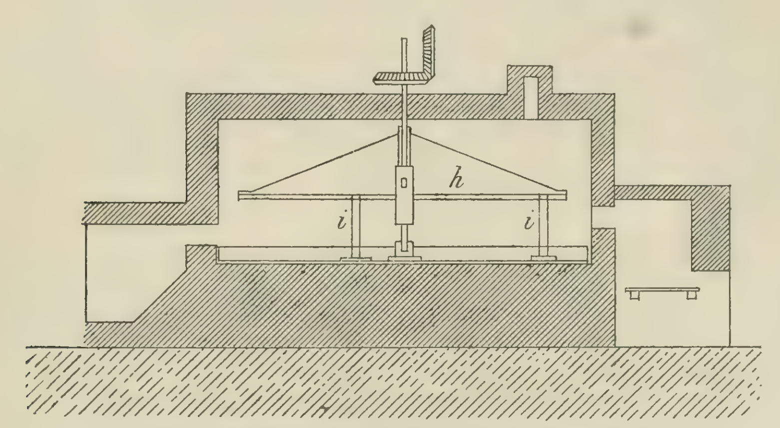
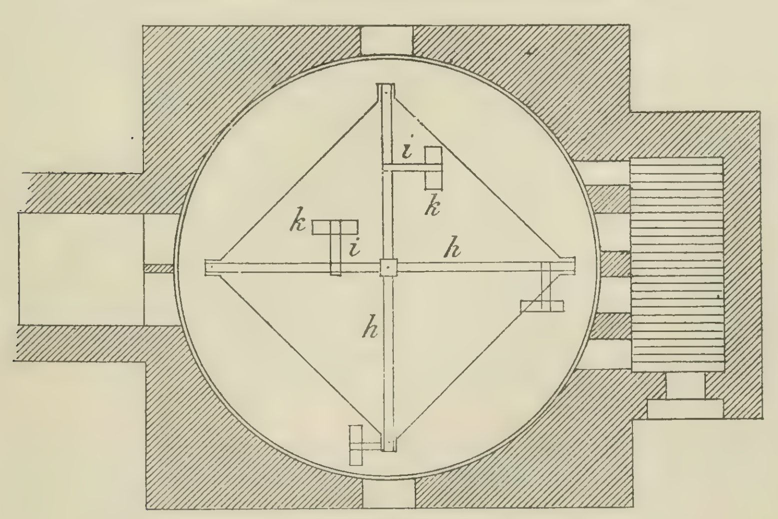


Fig. 67. Sulfatofen von Jones und Walsh. Längsschnitt.



Horizontaldurchschnitt.

3. Der Ofen von Cammack und Walker besteht aus einem langen gusseisernen Cylinder, der vom Feuer umspült wird. Der Cylinder selbst wird in Umdrehung versetzt, er hat in seinem Innern zwei horizontale Wellen mit vertikalen Flügeln, von denen die eine feststeht, die andere sich entgegengesetzt zur Drehung des Cylinders bewegt. Die am einen Ende kontinuirlich eingeführte Beschickung wird durch die Flügel der beweglichen inneren Welle nach dem anderen Ende transportirt, die Flügel der anderen Welle schaben das Material von

der Wandung des Cylinders. Die HCl entwickelt sich gleichmässig, und das an der heissesten Seite des Cylinders ankommende fertige Sulfat wird kontinuirlich ausgeworfen.

4. Der Ofen von Mactear (Ch. Ind. **1881.** 253; Engl. Patent vom November 1879) hat sich bisher am besten bewährt, er ist ganz ähnlich dem Sodacalcinirofen desselben Erfinders konstruirt (siehe diesen). Die ausgemauerte Herdsohle rotirt, das Salz- und Säuregemisch wird selbstthätig periodisch von der Mitte aus eingeführt und schiebt sich langsam nach der Peripherie, von wo es entleert wird. Ueber den ganzen Herd ist das Feuergewölbe gespannt, die Beschickung wird von der Flamme berührt. Auch hier ist die HCl-Entwickelung eine gleichmässige und deshalb die Kondensation derselben leicht. Ein in St. Rollox arbeitender Ofen soll bei schlechtem Zug in 7 Tagen 135 t Sulfat produziren.

Darstellung von Sulfat aus Kochsalz, schwefliger Säure und feuchtem Sauerstoff. Schon Berzelius erwähnt die Darstellung von Glaubersalz durch Rösten von Kochsalz mit Kiesen unter Zugabe von Kohle. Longmaid hat die Idee lange Zeit praktisch verfolgt, scheiterte aber an der geringen Reinheit des fertigen Produktes. Ein bedeutender Schritt vorwärts wurde 1857 durch Brooman gethan durch räumliche Trennung der Entwickelung der SO_2 aus Pyrit und ihrer Einwirkung auf Kochsalz. Hargreaves und Robinson, deren erstes Patent von 1870 datirt, haben aber erst durch Konstruktion der Apparate und nach Ueberwindung sehr vieler Schwierigkeiten das Verfahren lebensfähig gemacht. Die Theorie des Prozesses ist sehr einfach:

$$2NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl;$$

es soll sich aus $NaCl . SO_2$, Luft und Wasserdampf ohne jede Nebenprodukte Sulfat bilden und HCl frei werden. Da aber die Reaktions-T. zwischen 400 und 550° liegt und das Gasgemisch lange Zeit mit dem Salz in inniger Berührung bleiben muss, so stellte sich als erste Schwierigkeit heraus, das Salz in eine Form zu bringen, in der es den Gasen möglichst grosse Berührungsfläche bietet und doch locker genug liegt, um ein Durchsaugen derselben zu ermöglichen; dabei durfte dem Salz nicht etwa zur Erreichung dieser Form ein Körper zugefügt werden, der die Güte des fertigen Sulfats herabgedrückt hätte. Eine zweite Schwierigkeit lag in der Innehaltung der nöthigen hohen T. für lange Zeit.

Ohne auf die einzelnen Phasen der Entwickelung einzugehen, beschreiben wir die Vorbereitung des Salzes für den Prozess und diesen selbst, wie er jetzt vervollkommnet ist nach Lunge's Sodaindustrie **2.** 120 ff. Auf ein aus Metallplatten gebildetes Band ohne Ende wird das vorher fein gemahlene Salz nach Anfeuchtung durch Abdampf der Maschine in gleichmässiger Schicht mechanisch aufgehäuft. Während sich das Band bewegt, sorgen Stampfvorrichtungen für die Bildung eines festen Kuchens, der durch Horizontal- und Vertikalschnitte in kleine Scheiben von 9:9:3 cm zertheilt wird. Damit das Salz nicht an den Metallplatten festsitze, ist trockenes Salz auf dieselben gestreut, ehe das feuchte aufgebracht wird, und dieses wird wiederum mit trockenem Salz überstreut, damit nicht Salz an den Stampfen hängen bleibe und dadurch etwa der Kuchen zerrissen werde. Das Eisenband transportirt

das Salz durch einen langen Trockenofen, an dessen Ende es vollkommen trocken und in Stücken von der angegebenen Grösse herausfällt und direkt in die Zersetzungsgefässe eingefüllt wird. Diese sind gusseiserne Cylinder, die wenigstens zu 8, manchmal bis zu 20 derart zu einer Batterie vereinigt sind, dass das Gasgemenge sie sämmtlich nach einander von oben nach unten durchzieht.

Wenngleich die durch die Reaktion frei werdende Wärme genügen sollte, den einmal eingeleiteten Prozess zu Ende zu führen, so geht doch durch Ausstrahlung und die lange Dauer des Prozesses so viel Wärme verloren, dass die Zersetzungscylinder von aussen geheizt werden müssen, wobei besonders zu berücksichtigen ist, dass die Erhitzung gleichmässig geschehen muss.

Als Quelle von SO_2 werden stets die Röstgase von Pyritöfen benutzt, welche neben SO_2 noch den nöthigen O enthalten. Man schützt die zur Leitung der Gase dienenden Röhren gut gegen Abkühlung und führt in dieselben Wasserdampf ein, welcher durch das abgehende Feuer der Heizung der Zersetzungsgefässe überhitzt wird. (Die nun noch disponible Wärme der Feuergase wird für die Salztrocknung ausgenutzt.)

Für den Zug in den Zersetzungsgefässen und dem Pyritofen ist ein Roots Blower am Ende des Apparates angeordnet, der die aus N, HCl, überschüssiger Luft und etwas SO_2 bestehenden Endgase nach der Kondensation schafft.

Ein Zersetzungsgefäss fasst ca. 40 Tonnen Sulfat und muss etwa 14 bis 20 Tage erh. werden. Das Gasgemisch tritt in den ersten, am weitesten vorgeschrittenen Cylinder oben ein, verlässt ihn zusammen mit der entstandenen HCl unten, passirt dann den zweiten Cylinder von oben nach unten, und ebenso die folgenden. Der Gang der Arbeit soll so geregelt sein, dass in dem austretenden Gase stets noch etwas Wasserdampf bleibt und auch noch SO_2 nachweisbar ist. Ist letzteres nicht der Fall, so wirken HCl und O auf einander ein und es wird Cl frei. Die Füllung eines Cylinders ist in Sulfat umgewandelt, wenn keine SO_2 (in der Praxis nur noch 3 % der eintretenden) darin absorbirt wird. Der Cylinder wird dann ausgeschaltet und war der Gang des Gasgemisches bisher nach Cylinder 1, 2, . . 7, 8 . . . . so wird er nun 2, 3, . . . 7, 8 . . . und nach Entleerung und Neufüllung des fertig gewordenen Cylinders 2, 3, . . . 7, 8, . . . 1, so dass also stets die stärksten Gase mit dem am weitesten in der Umwandlung fortgeschrittenen Salz in Berührung kommen, der mit frischem Salz beschickte Cylinder dagegen von den Gasen durchzogen wird, die nur noch Spuren von SO_2 enthalten.

Reinigung und Krystallisation. Für manche Zwecke, z. B. für Spiegelglasfabrikation, ist ein Fe-freies Sulfat erforderlich, für andere (Verdünnen von Farbstoffen) soll das Sulfat absolut säurefrei und schliesslich für pharmazeutische Zwecke kryst. sein.

Zur Herstellung löst man in der Siedehitze Sulfat irgend welcher Herkunft in H_2O zur Sättigung auf, neutralisirt durch Zugabe von Kalkmilch und fügt dann unter starkem Umrühren so lange Chlorkalklsg. hinzu, bis alles Fe ausgeschieden ist. Hat man heiss genug gearbeitet, so setzt sich der Niederschlag sehr rasch zu Boden und die

klare Lsg. kann direkt zur Krystallisation in Holzkästen, die mit Blei ausgeschlagen sind, abgelassen werden. Lässt man langsam in der Ruhe erkalten, so erhält man grosse, durch Bewegung der Flüss. kleine Kryst. Die letzteren werden ganz ausnahmsweise durch Trocknen an der Luft für manche Zwecke, bei denen man ein leichtes, voluminöses Produkt braucht, entwässert. Meist dampft man die neutrale, klare, Fe-freie Lsg. ein und soggt das dabei ausfallende fast H_2O-freie Salz aus. Dies Salz wird im Ofen geglüht, um die anhaftende Lauge zu calciniren.

Nach einem Patent von Pechiney, D.R.P. 1842, schmilzt man das kryst. Glaubersalz durch Erhitzen auf 40 bis 50° in seinem Krystallwasser und setzt dann $MgSO_4$ oder NaCl oder ein Gemenge beider hinzu: es scheidet sich wasserfreies Sulfat aus, welches man durch Filtriren oder Centrifugiren für sich erhält. Mit 16 bis 20 Thln. Kochsalz auf 100 Thle. Glaubersalz kann man 90% des letzteren fällen.

Eigenschaften. Na_2SO_4 MG. 142 mit 43.66% Na_2O und 56,34% SO_3. $Na_2SO_4 + 7H_2O$ MG. 268 mit 23.13 Na_2O, 29.85% SO_3 und 47.02% H_2O. $Na_2SO_4 + 10H_2O$ MG. 322 mit 19.25% Na_2O, 24.84% SO_3 und 55.91% H_2O. Na_2SO_4 löst sich bei Tn. über 21.5° unter Wärmeentwickelung, bei + 3° dagegen unter Wärmeabsorption in H_2O; aus der Lsg. kryst. bei Tn. über 33° Salz mit 1 Mol. H_2O in rhombischen Kryst. von oktaëdrischem Habitus, bei Tn. unter 33° bald siebenfach, bald zehnfach gewässertes Salz, und zwar das letztere in der Regel. Zur Kryst. des siebenfach gewässerten Salzes gehört absoluter Luftabschluss; die Kryst. dieses Salzes werden leicht undurchsichtig und gehen selbst unter ihrer Mutterlauge bei Luftzutritt in das zehnfach gewässerte Salz über.

Nach Loewel zeigt Na_2SO_4 für die Tn. von 0 bis 18° eine zweifach, von 18 bis 26° eine dreifach, von 26 bis 34° wiederum eine zweifach verschiedene Löslichkeit und oberhalb dieser T. stets eine und dieselbe Löslichkeit.

T.	Wasserfreies Salz		Krystalle mit $10H_2O$		Krystalle mit $7H_2O$		
	100 Thle. H_2O enthalten gelöst im Zustande der Sättigung						
Grad	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 + 10H_2O$	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 + 10H_2O$	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 + 7H_2O$	$Na_2SO_4 + 10H_2O$
0	—	—	5,02	12,16	19,62	44,84	59.23
10	—	—	9.00	23,04	30,49	78,90	112.73
15	—	—	13.20	35,96	37,43	105,79	161,57
18	53,25	371,97	16,80	48,41	41,63	124,59	200,00
20	52,76	361,51	19,40	58,35	44,73	140,01	234,40
25	51,53	337,16	28,00	98.48	52.94	188.46	365.28
26	51,31	333,06	30,00	109.81	54.97	202,61	411,45
30	50,37	316.19	40,00	184,09	—	—	—
33	49,71	305,06	50,76	323.13	—	—	—
34	49,53	302,07	55,00	412,22	—	—	—
40,15	48,78	290,00	—	—	—	—	—
45,04	47.81	275,34	—	—	—	—	—
50,40	46,82	261,36	—	—	—	—	—
59,79	45,42	242,89	—	—	—	—	—
70,61	44,35	229,87	—	—	—	—	—
84,42	42,96	213,98	—	—	—	—	—
103,17	42,65	210,67	—	—	—	—	—

Der Sied. der ges. Lsg. liegt bei 103,17° nach Loewel. Die Lsgn. zeigen in hohem Grade die Erscheinung der Uebersättigung (Gmelin-Kraut 6. Aufl.

1. 482; 2. 185 ff.). Das wasserfreie Na_2SO_4 schmilzt nach Carnelley bei 865° nach V. Meyer bei 843°, sein SG. ist 2,655.

Das Sulfat des Handels stellt eine feinkörnige Masse dar; sind grosse Stücke vorhanden, so müssen sie sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken lassen; geschmolzene, schwer zu zerkleinernde Stücke enthalten meist schon mit blossem Auge sichtbare Einschlüsse von Kochsalz und zeigen, dass in der Sulfatschale nicht richtig gemischt wurde oder dass zu wenig H_2SO_4 zur Zersetzung verwendet worden ist. Zeigt die Untersuchung, dass viel freie Säure im fertigen Sulfat ist, so ist entweder zu viel H_2SO_4 angewendet worden oder das Sulfat ist nicht „auscalcinirt". Ein gutes Sulfat soll nicht mehr als maximal 1% NaCl und 1% SO_3 enthalten. Stark roth gefärbte Stücke brauchen nicht mehr Fe zu enthalten als die weissen, in der Hitze citronengelb aussehenden; erstere sind nur „verbrannt", d. h. die Hitze des Ofens war so gross, dass das sonst vorhandene Ferrisulfat in Fe_2O_3 und SO_3 zersetzt wurde.

Anwendung. Das Sulfat dient hauptsächlich zur Darstellung von Soda, dann aber auch für die Glas- und Ultramarinfabrikation und in der Färberei. Häufig braucht man Sulfat zur Umwandlung von Kalksalzen in Natronsalze, besonders in der Theerfarbenindustrie. In der Medizin verwendet man das kryst. Glaubersalz als Purgir- und Digestivmittel. Ausserdem dient das kryst. Salz zur Herstellung von Kältemischungen.

Untersuchung. 6 g einer guten Durchschnittsprobe werden zu 300 ccm gelöst. Die Lsg. dient zu den folgenden ersten drei Bestimmungen:

1. Freie Säure. 100 ccm titrirt man mit Halbnormalnatronlsg. unter Zugabe von Lackmustinktur oder Methylorange als Indikator (1 ccm entspricht 1% SO_3).

2. Chlornatrium. 50 ccm werden mit der vorher ermittelten Menge Natron neutralisirt und mit Zehntelnormal.Ag-Lsg. titrirt. (1 ccm entspricht 0,585% NaCl).

3. Natriumsulfat (Isbert, Z. ang. Ch. **1889**. 66). 100 ccm werden mit NH_3 und kohlensaurem Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wird abfiltr. und ausgewaschen, dann in HCl gelöst und nochmals ausgefällt, filtr. und gewaschen. Beide Filtr. werden vereinigt in einer Pt-Schale eingedampft und zur Verjagung der NH_3-Salze schwach geglüht. Zieht man von dem gewogenen Sulfat die dem nach 2. bestimmten NaCl entsprechende Menge Sulfat (1 g NaCl = 1,2136 g Na_2SO_4) ab, so entspricht der Rest dem in 2 g Substanz enthaltenen Na_2SO_4.

4. Zur Eisenbestimmung löst man 10 g in H_2O, reducirt die Fe-Salze durch Zn und H_2SO_4 und titrirt mit Chamäleon.

5. Unlösliches, Thonerde, Kalk, Magnesia werden in bekannter Weise in 10 g Sulfat bestimmt.

Für die Betriebskontrole werden nur die Proben Nr. 1 und 2 und zwar täglich ausgeführt; für den Verkauf genügen meist die vier näher beschriebenen Bestimmungen.

Zusammensetzung des Handelssulfats:

	Englisches [1]			Deutsches Sulfat [2]				
	aus einem Muffelofen	aus einem Flammofen	nach Hargreaves	1	2	3	4	5
Na_2SO_4	94,393	96,137	97,824	98,5	97,5	96,8	94,9	94,5
$CaSO_4$	1,139	1,148	1,046					
$FeSO_4$	0,682	0,558	0,322	0,12	0,11	0,24	0,12	0,33
NaCl	2,632	0,234	0,744	0,38	0,64	0,23	2,85	0,50
SO_3	0,955	1,820	0,022	0,30	0,95	1,40	0,85	2,40
H_2O	0,087	—	—					
Unlösliches .	0,112	0,073	0,042					

[1]) Ch. N. 32. 174 durch Lunge's Handbuch.

[2]) Die Proben sind aus dem Handel entnommen und sollen aus fünf verschiedenen Fabriken stammen.

Im Allgemeinen wird ein Gehalt von 96 bis 97% Natriumsulfat garantirt.

Betriebsresultate. E. Kopp (Monit. scient. **1866**. 611) gibt folgende Kalkulation für England 1866:

88 kg Salz . . . . à 10 Frcs. die Tonne . . .	0,88 Frcs.
88 kg H_2SO_4 von 60° Bé. à 60	5,28 „
20 kg Koks . . . . à 14	0,28 „
30 kg Steinkohlen . . à 7	0,21 „
Arbeitslohn	0,40 „
	7,05 Frcs.
Gesammtkosten 0,35 Frcs.	
Reparaturen . 0,40 „	0,75 „
für 100 kg Sulfat	7,80 Frcs.

G. Lunge (Sodaindustrie **1879**. 2. 148) gibt folgende Kalkulation als Resultat eines normalen Jahres seiner Fabrik:

913 kg Salz . . . . à 14 Mark die Tonne . . .	12,78 Mark
959 kg H_2SO_4 von 60° Bé. à 28	26,85 „
160 kg Steinkohlen . . à 5	0,80 „
195 kg Koks . . . . à 14	2,73 „
Arbeitslohn	4,25 „
Reparaturen exkl. gebrochener Pfannen	1,25 „
Durchschnittlicher Pfannenbruch	0,40 „
für 1000 kg Sulfat	49,06 Mark.

Beide Kalkulationen beziehen sich auf Arbeit im Flammofen mit gusseiserner Schale.

Der Kohlenverbrauch für Muffelöfen ist grösser und schwankt nach den Angaben zwischen 28 und 46 kg für 100 kg Sulfat. Für den mechanischen Ofen von Jones und Walsh sollen nur 12,5 kg Koks für 100 kg Sulfat erforderlich sein.

Das Ausbringen an Sulfat beträgt in England bei einem Salz mit 6 bis 8% Feuchtigkeit 110 bis 112%, in Deutschland aus 99%igem Steinsalz 120%.

In 24 Stunden zersetzt man im Muffelofen: in Belgien ca. 1800 kg Salz, in Deutschland und Frankreich 2500 bis 4000 kg, in England ca. 8000 kg; im Flammofen werden in England in derselben Zeit 10 bis 12.000 kg Salz verarbeitet; über die Leistungsfähigkeit des Ofens von Jones und Walsh schwanken die Angaben zwischen 7 und 14 t. Die Mindestproduktion für den Hargreaves-Apparat soll 75 t im Tage betragen.

Wirthschaftliches und Statistik. Durch die Konkurrenz der Ammoniaksoda wurden mehrere Fabriken gezwungen, ihren Sulfatbetrieb aufzugeben, bezw. denselben für Kaliumsulfat einzurichten; andere haben zwar die Herstellung der Leblanc-Soda aufgegeben, die Sulfatfabrikation aber beibehalten. Dadurch ist es erklärlich, dass sich die Ausfuhr aus Deutschland in den letzten zehn Jahren etwa verdreifacht hat.

Der Preis des calcinirten Glaubersalzes schwankte in den letzten Jahren zwischen 2 und 4 Mark für 100 kg.

Deutsche Produktion von Glaubersalz aus wässeriger Lsg. und Werth derselben. 1882: 48063 Tonnen im Werthe von 2664461 Mk., Werth der Tonne: 55,40 Mk.; 1889: 55387 Tonnen im Werthe von 1386000 Mk., Werth der Tonne: 25,20 Mk.

Die in deutschen Soda- und Sulfatfabriken verbrauchte Menge Kochsalz betrug

1887	225067 t	1889	207417 t
1888	220810 „	1890	251450 „

In England wurden folgende Mengen Kochsalz zu Sulfat zersetzt (in Tonnen à 1016 kg):

1864	288100 t	1883	645670 t
1869	326000 „	1888	585500 „
1874	459700 „	1889	584200 „
1879	593687 „	1890	602700 „

Das Verhältniss des für die Sodafabrikation dargestellten Sulfats zu dem in Glasfabriken etc. Verwendung findenden zeigt folgende von Lunge für die englische Produktion gegebenen Tabelle (Ch. Ind. 1884, F. J. **1884**. 344).

	Kochsalz in Sulfat verwandelt t	Kochsalz-verbrauch für Leblanc-soda t	Kochsalz-verbrauch für Sulfat zum Verkaufe t
1878	556 542	465 370	91 172
1880	668 816	584 258	84 558
1883	645 670	565 464	80 206

Ein- und Ausfuhr von Glaubersalz nach bezw. von Deutschland.

1. Einfuhr.

	Summe t	von Oesterreich-Ungarn	von Grossbritannien	von Hamburg	von andern Ländern
1885	1719	215	753	274	477
1890	899	121	607	—	171
1891	923	199	178	—	546
1892	2164			—	
1893	452				

2. Ausfuhr.

	Summe t	nach Belgien	nach Oesterreich-Ungarn	nach Russland	nach Schweden	nach den Niederlanden	nach der Schweiz	nach Grossbritannien	nach Hamburg
1885	15 000	7 184	3 774	1 205	360	281	478	421	714
1890	23 708	12 848	5 739	1 777	835	654	458	338	—
1891	27 882	15 411	5 638	2 053	1 146	1 016	664	282	—
1892	32 785	18 889	5 597	2 063	2 022	901	635	271	—
1893	37 103	20 393	6 760	2 171	1 351				

Ein- und Ausfuhr von Glaubersalz für Frankreich und Oesterreich-Ungarn.

	Frankreich [1])		Oesterreich [2])	
	Einfuhr t	Ausfuhr t	Einfuhr t	Ausfuhr t
1885	234	11 512	3 790	323
1890	40	13 364	5 670	216
1891	161	14 394	5 484	78
1892			5 389	77

[1]) Tableau général du commerce de la France. — [2]) Oesterreichisches statistisches Handbuch.

Lange.

Soda.

Geschichtliches. Bis zum Ende des vorigen Jahrh. war alle in den Handel gelangende Soda direkten, natürlichen Ursprungs. Man gewann sie entweder aus Auswitterungen oder durch Veraschung natronhaltiger Pflanzen. Eine Folge davon war, dass der Preis der Soda, die höchstens 30 % kohlensaures Natron enthielt, noch höher war als der Preis der aus der Holzasche gewonnenen Pottasche und dass die sich weiter entwickelnde konsumirende Industrie gebieterisch neue Wege zur Sodagewinnung verlangte. Nachdem Duhamel 1736 die Identität der Basis des Kochsalzes mit der der Soda nachgewiesen hatte, war es klar, dass jenes zum Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung der Soda genommen werden müsse. Scheele versuchte aus Kochsalz und Bleiglätte Soda zu machen. Nach einem anderen Verfahren wollte derselbe Kalk mit Kochsalz mischen, das Gemisch mit H_2O befeuchten und der Luft aussetzen; nach einiger Zeit sollte Soda auswittern. Andere Erfinder (Malherbe, De la Métherie und Higgins) benutzten als Ausgangspunkt das Glaubersalz, welches sie durch Glühen mit Kohle zum Theil unter Zugabe von Metallen in Sodasalz verwandeln wollten. Auf diesen zum Theil durch ein Preisausschreiben der Pariser Akademie der Wissenschaften 1775 veranlassten Arbeiten basirte dann Leblanc sein Verfahren, welches eine grosse Industrie ins Leben gerufen hat und noch heute in der Hauptsache nach den ursprünglichen Vorschlägen ausgeführt wird. Neu war bei dem Leblanc'schen Verfahren die Zugabe von Kreide zu dem Gemisch von Glaubersalz und Kohle, wodurch erst eine Bildung von kohlensaurem Salz ermöglicht wurde. Leblanc errichtete mit dem Gelde des Herzogs von Orléans zu St. Denis eine Fabrik, die aber 1793 nach der Hinrichtung des Herzogs geschlossen wurde, noch ehe das Verfahren sich hatte bewähren können. Leblanc wurde vom Wohlfahrtsausschuss gezwungen, sein Verfahren der Allgemeinheit preiszugeben, und wenn man ihm auch später die Fabrik als Eigenthum übergab, so fehlten ihm doch die nöthigen Mittel, um dieselbe zu betreiben und den verdienten Nutzen aus seiner Erfindung zu ziehen. Er endete sein Leben im Armenhause. Sein Verfahren wurde in England zuerst 1814 von Losh eingeführt, aber erst nach der Aufhebung der enormen Salzsteuer wurde die Sodafabrikation dort in grossem Maassstabe betrieben. Zwar musste Muspratt anfänglich (1824) die von ihm hergestellte Soda geradezu verschenken, um die Abnehmer von der Vorzüglichkeit des Fabrikates gegenüber den natürlichen Sodasorten des Handels zu überzeugen, dadurch aber wurde das neue Produkt eingeführt und fand sehr bald ausgedehntesten Absatz. Die weitere Entwickelung des Leblanc-Prozesses beruht nicht in der besseren Ausarbeitung des chemischen Theils des Verfahrens, sondern lediglich in der Verbesserung der Apparate und in der Verwendung von mechanischen Hülfsmitteln statt der persönlichen Arbeit. Die Einführung der Koksthürme durch Gossage, der rotirenden Sodaöfen durch Stevenson und Williamson, der systematischen Laugerei sowie der mechanischen Calciniröfen bilden die Marksteine in der Weiterentwickelung der Leblanc-Sodaindustrie. Dazu kommt noch, dass es nach vielen vergeblichen Bemühungen durch die Arbeiten von Schaffner, Mond und Chance möglich wurde, den Schwefel der Sodarückstände wieder zu gewinnen. In Deutschland stellte die Fabrik von Hermann und Sohn in Schönebeck die erste künstliche Soda her; in Oesterreich wurde das Verfahren erst 1851 in der Fabrik von Miller und Hochstetter in Hruschau eingeführt und 1856 die jetzt grösste Fabrik des Landes in Aussig gegründet.

Der von Leblanc ins Leben gerufenen Sodaindustrie erwuchs eine mächtige Konkurrenz, als es der unermüdlichen Arbeit von Solvay, Honigmann u. A. gelang, die von Dyar und Hemming gefundene Reaktion zur direkten Darstellung von Soda aus Kochsalz praktisch brauchbar zu gestalten. Dyar und Hemming nahmen 1838 ein Patent auf Umwandlung von Kochsalz in doppelt kohlensaures Natron durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und CO_2; es gelang ihnen aber nicht, über das Versuchsstadium hinauszukommen. Auch Schlösing und Rolland, die mit Benützung derselben Reaktion seit 1854 zu Puteaux bei Paris Soda machten, stellten 1858 das Verfahren wieder ein. Seitdem hat Solvay den Process derart vervollkommnet, dass er 1889 in allen seinen Werken in Deutschland, Oesterreich, England, Frankreich und Russland jährlich 400 000 t Soda, d. h. die Hälfte der gesammten Produktion der Erde, darstellte.

Vorkommen (G. Lunge, Z. ang. Ch. **1893**. 3). Soda findet sich aufgelöst in vielen Mineralwässern, so z. B. in Aachen, Karlsbad, Vichy, dann in den Natronseen von Ungarn, Aegypten, Zentralafrika und Nordamerika, sowie in fester Form in den Auswitterungen und Ausscheidungen aus jenen Natronseen. Diese führen den Namen Trona in Aegypten, Urao in Venezuela und wurden früher als anderthalbfach kohlensaures Natron angesprochen, müssen aber nach Chatard als Vierdrittelkarbonat $Na_2CO_3, NaHCO_3, 2H_2O$ oder $3Na_2O, 4CO_2, 5H_2O$ angesehen werden, dessen künstliche Darstellung Faxar, Boussingault und Mondésir gelungen ist. Bodenauswitterungen finden sich in Ungarn, wo sie den Namen Széksó führen; sie enthalten 6 bis 15 % Soda und wurden früher zum Theil in 75 %ige Soda umgearbeitet. Während 1852 noch 840 t rohe Széksó eingesammelt wurden, betrug die Gewinnung 1868 nur 175 t und hat jetzt ganz aufgehört. In Arabien bei Aden findet sich ein Lager einer fettigen, amorphen Masse von seifenartigem Geruch, Dukduka, Huska oder Karra genannt, die zur Verstärkung des Schnupftabaks, seltener zum Waschen benutzt wird; sie enthält ca. 50 % Soda. Die Natronseen in Aegypten, Armenien, Persien, Tibet, der Tartarei, Mongolei, in China, Indien, Mexiko und Nordamerika liefern Salzabscheidungen, indem sie durch Verdunstung bei der Sommerwärme ganz oder zum Theil austrocknen. Die gewonnenen Krusten schwanken sehr stark im Sodagehalt, je nach dem Gewinnungsort. Weitaus das wichtigste Vorkommen von natürlicher Soda ist der Owens' Lake in Kalifornien. Der Hauptzufluss hat 0,342 g Na_2CO_3 in 1 l und führt dem See jährlich ca. 200 000 t Soda zu; dadurch mussten sich mangels eines Abflusses und weil Zufluss und Verdunstung sich etwa das Gleichgewicht halten, im Lauf der Zeit ausserordentlich grosse Sodamengen ansammeln. Loew schätzt die im See enthaltene Soda auf 22 Millionen, Lunge nach seinen Analysen auf 40 bis 50 Millionen Tonnen. Zur Zeit besteht nur eine verhältnissmässig geringfügige Ausnutzung dieser ungeheuren Sodamenge. Durch freiwillige Verdunstung wird zunächst ein Rohsalz hergestellt, das, in Seewasser gelöst, leicht sehr reine Kryst. von Urao, dem Vierdrittelkarbonat, gibt. Chatard theilt folgende Analysen mit:

	Rohwaare	Beste Waare
Unlösliches	0,22	0,02
SiO_2	0,10	—
NaCl	2,58	0,32
Na_2SO_4	1,39	1,25
Na_2CO_3	45,28	45,86
$NaHCO_3$	34,74	36,46
H_2O	15,90	16,16

Das Vorkommen an Owen's Lake dürfte binnen Kurzem den amerikanischen und dadurch den Weltmarkt wesentlich beeinflussen.

Die Entstehung der natürlichen Soda lässt sich erklären durch die Zersetzung von alkalihaltigem Gestein unter dem Einfluss von Luft, CO_2, H_2O, oft auch von Wärme und Druck. Hooker gibt für die Bildungsweise der ägyptischen Trona folgende Erklärung. Die die Seen speisenden Quellen enthalten kein Karbonat, sondern Sulfat und Chlorid; sie sind mit Algenvegetationen angefüllt. Schon 1 m von ihrem Austritt beginnen sie H_2S zu entwickeln, welcher Geruch erst intensiver wird, sich weiterhin aber wieder verliert. Die Algen nehmen dabei eine rothe, dann braune Farbe an, der Schlamm wird erst braun, dann schwarz. Thiere konnten im H_2O der Seen nicht gefunden werden. Jetzt zeigt auch das H_2O alkalische Beschaffenheit, die immer stärker wird, während der von Schwefeleisen schwarze oder von Algen rothe Schlamm sehr reichlich Blasen von CO_2 abgibt, die wesentlich durch einen massenhaft vorkommenden Micrococcus

gebildet zu werden scheinen. Es wird also erst durch Reduktion des Sulfats Sulfid und dann aus diesem Karbonat gebildet. Die rothe Färbung, welche viele Salzseen alkalischen Charakters zeigen, rührt nach Payen oft von der Gegenwart kleiner Krebse (Artemia salina *Leach*) her.

Darstellung. I. *Soda aus Pflanzenasche.* Durch Veraschung der lufttrockenen Strandpflanzen in Gruben mit gepflastertem Boden stellte man bis zum Ende des vorigen Jahrhunderts den ganzen Bedarf an Soda dar, soweit er nicht durch die natürliche Soda gedeckt wurde. Die in den Gruben gesinterte Masse, die stets recht bedeutende Mengen Kalisalze enthielt, wurde nicht weiter umgearbeitet, sondern kam direkt unter verschiedenen Benennungen in den Handel (Heinzerling, Abriss d. chem. Technologie **1888**. 382).

Barilla, Soda von Alicante, Malaga, den kanarischen Inseln; erhalten durch Veraschung von Salsola soda — mit 25 bis 30% Soda.

Salicor, Soda von Narbonne; erhalten durch Veraschung von Salicornia annua, mit ca. 14% Soda.

Blanquette, Soda von Aigues-mortes: Asche verschiedener Strandpflanzen — Salicornia, Salsola, Statice, Atriplex — mit 3 bis 8% Soda.

Araxessoda; hergestellt auf der Araxes-Hochebene mit 3 bis 8% Soda.

Varec oder Tangsoda in der Normandie und Bretagne und Kelp in Schottland, Irland und den Orkney-Inseln, aus verschiedenen Tangarten bereitet, haben einen noch geringeren Sodagehalt. Trotzdem waren vor der Einführung der Sodafabrikation aus Kochsalz allein auf den Orkney-Inseln 20000 Personen mit Kelpgewinnung beschäftigt. Jetzt wird der Kelp auf J und KCl verarbeitet.

Aus der Schlempekohle der Rübenmelasse wird neben Pottasche Soda dargestellt, deren Menge sich in Frankreich, Deutschland, Oesterreich und Belgien auf etwa 2500 Tonnen jährlich beläuft.

II. *Soda aus Kochsalz.* 1. Verfahren von Scheele. Kochsalzlsg. wird mit Bleioxyd mehrere Tage hindurch verrührt, es soll eine Umsetzung eintreten nach: $2NaCl + 2PbO + H_2O = 2NaOH + Pb_2OCl_2$, indessen wurden nur wenige Prozente des NaCl umgesetzt. Bachet nahm das Verfahren 1869 wieder auf, fügte aber zu dem Gemisch von NaCl und PbO noch $Ca(OH)_2$: es wurden nun 19 bis 20% vom NaCl in Aetznatron übergeführt und durch Behandlung der Lsg. mit neuen Mengen PbO und CaO gelang es, allmählich 47 bis 50% des NaCl umzusetzen und durch Eindampfen und Aussoggen des unzersetzten NaCl eine kaustische Soda mit 70% Na_2O herzustellen. Das Verfahren scheiterte an der Regeneration des PbO. Nach dem englischen Patent 1892, Nr. 14977, von Romignières soll Pb mit konz. Aetznatronlauge übergossen und durch die erh. Masse Luft von 4 bis 5 Atm. Spannung gepresst werden. Das entstandene Natriumplumbat wird durch NaCl zersetzt.

Alle anderen Vorschläge zur Darstellung von Soda aus NaCl lassen sich zurückführen entweder auf die Darstellung schwer löslicher Natronsalze, welche in Soda verwandelt werden, oder auf die Bildung von Natriumaluminat oder -silikat in der Glühhitze, oder endlich auf die Zersetzung durch den elektrischen Strom.

2. Verfahren, bei welchen zunächst ein schwerlösliches Natronsalz hergestellt wird.

a) Natriumbikarbonat aus NaCl und NH_4HCO_3. Das Verfahren ist als Ammoniaksodaprozess bekannt und wird ausführlich beschrieben werden (S. 367 ff.).

Das Verfahren von Groussilliers, welches die Umsetzung in verd. alkoholischer Lsg. vornehmen will, hat sich nicht bewährt.

Weldon hat vorgeschlagen, $NaHCO_3$ aus NaCl, $MgCO_3$ und CO_2 herzustellen: $2NaCl + MgCO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3 + MgCl_2$. Durch Glühen des $MgCl_2$ sollte Magnesia regenerirt werden.

Parnell und Simpson haben in grossem Maassstabe ein Verfahren durchprobirt, welches eine Kombination des Ammoniaksoda- und Leblanc-Verfahrens darstellt. Sodarückstände werden mit den NH_4Cl-Mutterlaugen des Ammoniaksodaverfahrens dest.; das entstehende Schwefelammonium wird in Kochsalzlsg. geleitet und das Gemenge durch CO_2 zersetzt. Der entwickelte H_2S wird in derselben Weise hochprozentig erhalten, wie im Chance-Claus'schen Verfahren der Verwerthung der Sodarückstände (S. 396). Durch Waschen und Glühen des Bikarbonats erhält man hochprozentige Soda. Bei der ganzen Arbeit muss Luft möglichst ferngehalten werden, damit eine Oxydation der S-Verbindungen und in Folge dessen eine Verunreinigung der Soda mit Sulfat vermieden werde.

b) Natriumoxalat aus Kochsalz und Oxalsäure:

$$NaCl + H_2C_2O_4 = NaHC_2O_4 + HCl.$$

Aus dem primären Natriumoxalat wird durch Kochen mit Kalkmilch oder mit einem Gemisch von kohlensaurem Kalk und Aetzkalk Aetznatron und Calciumoxalat hergestellt; das letztere gibt durch Zersetzung mit H_2SO_4 wieder Oxalsäure. Statt der freien Säure ist auch die Verwendung von Ammoniumoxalat vorgeschlagen worden. Das Calciumoxalat soll dann durch NH_3 und CO_2 in Ammoniumoxalat und Calciumkarbonat umgesetzt werden. Bohlig verwendet Magnesiumoxalat und HCl nach: $MgC_2O_4 + HCl + NaCl = NaHC_2O_4 + MgCl_2$. Er will das primäre Natriumoxalat durch Kochen mit Magnesiumkarbonat bei einem Druck von 2 Atm. in Natriumkarbonat und Magnesiumoxalat umsetzen und $MgCl_2$ durch Glühen in MgO und HCl zersetzen. Abgesehen von allen anderen Schwierigkeiten wird der unvermeidliche Verlust von Oxalsäure die Durchführung der Verfahren unmöglich machen.

c) Natriumfluorid und Kieselfluornatrium. Durch Einleiten von HFl in ges. Kochsalzlsg. scheidet sich NaFl aus: $NaCl + HFl = NaFl + HCl$, welches durch Kalk, kohlensauren Kalk oder Wasserdampf zersetzt werden soll (Weldon). In derselben Weise stellt Kessler Kieselfluornatrium dar aus Kochsalz und Kieselflusssäure. Das ausgeschiedene Salz wird durch Glühen in NaFl verwandelt und dieses durch Kochen mit Kreide in Soda übergeführt. Das bei der Glühoperation entwickelte Fluorsilicium soll durch H_2O in Kieselflusssäure übergeführt werden und diese mit dem neben Soda entstehenden $CaFl_2$ und der aus der ersten Umsetzung erhaltenen HCl zur Bildung von Kieselflusssäure benutzt werden; durch Umsetzung mit Kochsalz soll dann wieder Kieselfluornatrium hergestellt werden. Theoretisch sollte also keine Kieselflusssäure verloren gehen, was natürlich in der Praxis nicht zu erreichen ist.

Die Kieselflusssäure kann hergestellt werden durch Glühen von

Flussspath, Kieselsäure und Thon mit Zusatz von Kohle in Schachtöfen und Kondensation der Dämpfe in H_2O. Neuerdings wird dieselbe als Nebenprodukt bei der Superphosphatfabrikation gewonnen.

3. Verfahren, welche auf der Bildung von Natriumaluminat oder -silikat beruhen. Durch Glühen von Kochsalz mit Thonerde und Einblasen von Wasserdampf erhielt Tilghman Natriumaluminat neben HCl; durch Behandlung mit CO_2 konnte daraus Soda hergestellt werden; indessen war die Umsetzung sehr unvollständig, es verflüchtigte sich viel NaCl, die Kondensation der verd. HCl-Gase war schwierig und es fand sich kein Material von genügender Haltbarkeit für die Zersetzungsgefässe. Dieselben Uebelstände in erhöhtem Maasse treten bei der Zersetzung von NaCl durch SiO_2 auf. Da ersteres weit eher verdampft, als es in Reaktion mit der SiO_2 tritt, liess Gossage Wasserdampf und Kochsalzdampf auf weissglühenden Quarz wirken.

4. Zersetzung durch den elektrischen Strom. Die hierher gehörenden Verfahren sind bei der Darstellung von Cl kurz erwähnt; hier sei noch ein komplizirtes Verfahren beschrieben, welches den elektrischen Strom zur Zersetzung eines Zwischenproduktes benutzt.

Nach F. M. Lyte (D.R.P. Nr. 61621 und 64542) soll $NaNO_3$ mit $CaCO_3$ oder Fe_2O_3 geglüht werden. Aus dem im ersteren Falle zurückbleibenden Gemenge wird durch Auslaugen mit wenig H_2O Soda ausgezogen und Kalk bleibt zurück, während das Gemenge durch viel H_2O in Natronlauge und zurückbleibenden $CaCO_3$ zerlegt wird. Das durch Glühen mit Fe_2O_3 erhaltene Natriumferrit wird durch Auslaugen in Natronlauge und Fe_2O_3 zerlegt. Die beim Glühen entstehenden niederen Oxydationsstufen des N werden durch gleichzeitige Wirkung von Luft und H_2O in HNO_3 übergeführt und aus dieser und Bleiglätte Bleinitrat gebildet. Dieses wird mit Kochsalz in $NaNO_3$ und $PbCl_2$ umgesetzt und aus dem letzteren durch Elektrolyse Cl dargestellt und Pb regenerirt, welches durch Glühen wieder in PbO übergeführt wird und von Neuem zur Darstellung von Bleinitrat dient.

Eingeführt wird also nur Kochsalz und daraus Soda bezw. Aetznatron und Cl hergestellt. $NaNO_3$ wird immer wieder erzeugt und nur so viel muss neu in den Prozess eingeführt werden, als durch die unvollständige Ueberführung der niederen Oxydationsstufen des N in HNO_3 an dieser verloren geht.

III. *Soda aus Sulfat.* 1. Durch Umsetzung mit den Oxydverbindungen der alkalischen Erden. Die Umsetzung der Sulfatlsg. mit Aetzkalk ist sehr unvollkommen. Nach Hill setzt sich beim Kochen in offenen Gefässen nur 1%, beim Kochen unter Druck bei 3 Atm. 6%, bei 13 Atm. 13% des Sulfats in Aetznatron um. Die Umsetzung mit Aetzbaryt und Aetzstrontium ist vollständig, aber die Herstellung beider Verbindungen so kostspielig, dass an eine Verwendung derselben für die Sodafabrikation nicht zu denken ist.

2. Durch Umsetzung mit den Karbonaten der alkalischen Erden. Hier kommen eigentlich nur Baryum- und Strontiumkarbonat in Frage, deren Umsetzung aber auch bei längerem Kochen keine vollständige ist. Durch Einleiten von CO_2 wird die Umsetzung be-

schleunigt und vollkommen. Die Kostspieligkeit des Ersatzes der unvermeidlichen Baryt- resp. Strontianverluste hat die fabrikatorische Ausbreitung der Umsetzung verhindert, trotzdem auf diesem Wege eine besonders reine Soda zu erhalten wäre.

3. Durch Umsetzung mit Phenolcalcium. Während die Umsetzung von Sulfat mit Aetzkalk eine ausserordentlich geringe ist, so wird dieselbe quantitativ bei Gegenwart von Karbolsäure. West-Knight und Gall basirten darauf ein Reinigungsverfahren für rohe Karbolsäure:

$$Na_2SO_4 + 2C_6H_5.OH + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2C_6H_5ONa + 2H_2O.$$

W. Stavely liess sich dieselbe Reaktion für Kresol in England patentiren und wollte dieselbe zur Sodadarstellung benutzen. In Deutschland erhielten Landshoff und Meyer etwa gleichzeitig ein Patent auf Umsetzung von Glaubersalz mit Kalk bei Gegenwart von Phenolen. Aus der Phenolnatriumlsg. wird das Phenol durch CO_2 ausgeschieden und ist wieder für weitere Operationen verwendbar, während die Sodalsg. eingedampft und calcinirt wird. Die Phenolverluste werden die Einführung des an sich glatten Verfahrens verhindert haben.

4. Durch Glühen mit Thonerde oder Kieselsäure. Thonerde (Bauxit) setzt sich nur bei Gegenwart von Wasserdampf mit Sulfat bei hoher T. um. Leichter geht die Umwandlung bei Gegenwart von Kohle; durch das Entstehen von Schwefelnatrium bildet sich aber hierbei aus dem nie fehlenden Fe_2O_3 das lösl. Schwefeleisennatrium.

Aus der Natriumaluminatlsg. wird die Thonerde durch CO_2 gefällt und Na_2CO_3 gewonnen, oder die Aluminatlsg. wird mit CaO versetzt, wodurch unlösl. Kalkaluminat ausfällt und Aetznatron in Lsg. bleibt, oder endlich: man fällt nach Bayer den grössten Theil der Thonerde durch einen kräftigen Luftstrom als solche aus und hat nur den Rest als Kalkaluminat zu entfernen.

Das Glühen von Sulfat mit Kieselsäure und Kohle ist das gewöhnliche Verfahren der Wasserglasfabrikation. Durch Einleiten von CO_2 in die wässerige Lsg. wird Kieselsäure abgeschieden, die sehr schwer filtrirbar ist. Durch Kalk wird aus der Lsg. Calciumsilikat gefällt und es entsteht Aetznatron; ein Verfahren, welches praktisch nie durchgeführt ist.

IV. *Soda aus Sulfid.* 1. Durch Behandeln mit CO_2. Schwefelnatriumlsg. zersetzt sich durch Einleiten von CO_2 in Na_2CO_3 und H_2S nach: $Na_2S + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S$.

Dabei muss die CO_2 frei von Luft sein, da sich sonst Thiosulfat bildet. Die Benutzung dieser Reaktion ist vielfach versucht worden in der Hoffnung, die lästigen Rückstände des Leblanc-Sodaprozesses gänzlich zu vermeiden.

Die Darstellung von Schwefelnatrium aus Sulfat und Kohle leidet an der Schwierigkeit, ein haltbares Ofenmaterial für die Schmelzmischung zu finden, und daran, dass das entstandene Schwefelnatrium sich bei Gegenwart von Luft leicht wieder oxydirt.

Weldon stellte ein Ofenfutter her aus Kokspulver, das mit Theer unter Druck zu Steinen geformt und nachher gebrannt war. Er erh.

in einem damit ausgesetzten Ofen Kokspulver oder Holzkohle und liess dann geschmolzenes Sulfat zulaufen.

Gossage und Mathieson (D.R.P. Nr. 47607) haben neuerdings gefunden, dass durch Zusatz von NaCl zu dem Gemisch von Sulfat und Kohle die zerstörende Wirkung der Schmelze auf das Ofenmauerwerk fast völlig aufgehoben wird. Sie erhalten aus einem Gemisch von 100 Sulfat, 50 Kohle und 31 Kochsalz durch Glühen in einem Sodadrehofen ein Rohschwefelnatrium von folgender Zusammensetzung:

Na_2S	35,1 %
Na_2CO_3	9,8 „
Na_2SO_4	2,1 „
$Na_2S_2O_3$	1,4 „
NaCl	19,2 „
Unlösliches (Kohle)	32,2 „

Durch systematisches Auslaugen des Rohschwefelnatriums unter möglichstem Luftabschluss erhält man Laugen, die am besten in einer Reihe von Gefässen, die zu einer Batterie vereinigt sind, in derselben Weise mit CO_2 behandelt werden, wie es bei dem Verfahren von Chance zur Verarbeitung der Sodarückstände beschrieben wird. Durch genügend lang andauerndes Einleiten von CO_2 scheidet sich ein grosser Theil des Natrons als $NaHCO_3$ aus. Enthält die Lsg. NaCl oder Na_2SO_4 in geeignetem Verhältniss, so soll sich nach dem Patent von Mathieson und Hawliczek (D.R.P. Nr. 41985) nahezu alles anfänglich als Sulfid und Karbonat vorhandene Natron als $NaHCO_3$ ausscheiden [1]). Das $NaHCO_3$ wird auf Saugfiltern von der Lauge befreit und mit einer ges. Bikarbonatlsg. ausgewaschen. Die erhaltenen Mutterlaugen dienen noch einige Male zum Auslaugen des Rohschwefelnatriums, ehe sie wegen Anhäufung der Verunreinigungen entfernt werden müssen.

Eine ganze Reihe englischer Patente (Kayser, Williams und Young, C. F. Claus, Davis) beabsichtigt die Reduktion des noch heissen Sulfats der Hargreaves-Cylinder durch Ueberleiten von Wassergas. CO geht ohne Einwirkung hindurch, während der H das Sulfat zu Sulfid reduzirt: $Na_2SO_4 + 4H_2 = Na_2S + 4H_2O$.

Durch nachfolgendes Einleiten eines Gemisches von CO_2 und Wasserdampf wird das Schwefelnatrium in denselben Apparaten in Soda und H_2S verwandelt. Letzterer dient nach seiner Verbrennung zu SO_2 wieder zur Darstellung von Sulfat.

2. Durch Glühen mit kohlensaurem Kalk. Das Leblanc'sche Verfahren, welches später ausführlich beschrieben wird (S. 375 ff.).

Leith und Haddock setzen nur 56 % des zu verarbeitenden

---

[1]) Nach Reich (Monatshefte für Chemie 1891. 464) lösen sich in 100 Thln.:

11%iger Kochsalzlsg.	10,77 Thle. Na_2CO_3
16 „ „	9,76 „ „
22 „ „	9,10 „ „

Nach dem Ausfällen mit CO_2 bleiben gelöst in 100 Thln.:

10,64%iger Kochsalzlsg.	3,00 Thle. $NaHCO_3$
15,80 „ „	1,87 „ „
21,82 „ „	1,96 „ „

Sulfats nach Leblanc's Verfahren in Soda um. Die erhaltenen Sodarückstände werden durch H_2S in lösl. Calciumsulfhydrat verwandelt und dieses dann mittelst der noch übrigen 44 % Sulfat zersetzt, so dass man neben ausgeschiedenem Gyps eine Lsg. von Natriumsulfhydrat erhält, aus der durch CO_2 Birkarbonat gefällt wird. Die Menge des bei der letzten Operation erzeugten H_2S ist der Theorie nach doppelt so gross, als zur Lsg. einer neuen Operation Sodarückstand nöthig ist. Die überschüssige Hälfte soll nach dem Chance-Claus'schen Verfahren verarbeitet und so die Gesammtmenge des S des nach dem Leblanc-Verfahren verarbeiteten Sulfats wiedergewonnen werden. Der Gyps soll als „Pearlhardening" für die Papierfabrikation verwendet werden.

3. Durch Glühen mit Eisenoxyd. Nach Kopp wird ein Gemisch von 125 kg Na_2SO_4, 80 kg Fe_2O_3 und 55 kg Steinkohle im Sodaofen geschmolzen. Es soll folgende Reaktion eintreten:

$$3Na_2SO_4 + 2Fe_2O_3 + 16C = Fe_4Na_6S_3 + 14CO + 2CO_2.$$

Die Masse zeigt beinahe dieselben Erscheinungen wie eine Leblanc-Sodaschmelze, sie wird wie diese in eiserne Wagen gezogen und erstarrt in denselben. Die Kuchen werden in einem geschlossenen Raum der Einwirkung von kalter, feuchter CO_2 und Luft ausgesetzt, wobei ein Luftüberschuss vermieden werden muss, damit keine Bildung von Thiosulfat eintrete: $Fe_4Na_6S_3 + 2O + CO_2 = Fe_4Na_2S_3 + 2Na_2CO_3$.

Durch diese Behandlung zerfallen die Kuchen zu einem Pulver, aus welchem sich die Soda mit 30—40° warmem H_2O leicht auslaugen lässt. Das zurückbleibende S-Doppelsalz verbrennt nach dem Trocknen ausserordentlich leicht; die dabei entstehende SO_2 wird in Bleikammern zu H_2SO_4 oxydirt, das stark natronhaltige Fe_2O_3 tritt wieder in den Prozess ein. Nach den Kopp'schen Formeln sollte ein Drittel des Natrons beim Fe_2O_3 bleiben und als Sulfat immer wieder in den Prozess eingeführt werden, in Wirklichkeit aber gewinnt man nicht zwei Drittel des Natrons als Soda, weil schon in der Schmelze immer wieder Rückbildung zu Sulfat eintritt und weil auch bei der Einwirkung von Luft und CO_2 die Bildung von Thiosulfat und Sulfat nicht ganz vermieden werden kann (Lunge, Sodaindustrie 1879. 2. 303).

Raynaud (D.R.P. Nr. 57330) erweitert das Verfahren dahin, dass das S-Doppelsalz nicht abgeröstet, sondern zur Zersetzung von NaCl benutzt wird.

Bei Rothglut soll sich aus dem S-Doppelsalz und NaCl unter dem Einfluss von freiem O das für die erste Operation nöthige Sulfat und Fe_2O_3 neben Cl bilden:

$$Fe_4Na_2S_3 + 4NaCl + 18O = 3Na_2SO_4 + 2F_2O_3 + 2Cl_2.$$

Hierauf fügt man dem im Ofen verbleibenden Produkte Kohle hinzu, wodurch die Umsetzung nach der ersten Kopp'schen Gleichung vor sich geht:

$$3Na_2SO_4 + 2Fe_2O_3 + 16C = Fe_4Na_6S_3 + 14CO + 2CO_2.$$

Um die Ofensohle gegen die Einwirkung des schmelzenden S-Doppelsalzes widerstandsfähig zu machen, soll zunächst auf derselben ein Gemenge von 1 Aeq. Schwefelnatrium und 3 Aeq. Schwefelbaryum niedergeschmolzen werden.

Das Verfahren hat dieselben Schwächen wie das alte Kopp'sche.

Ellershausen hat gefunden, dass Natriumferrit, hergestellt durch

Glühen von Soda mit Fe_2O_3, kochende Schwefelnatriumlsg. entschwefelt: $Na_2Fe_2O_4 + 4Na_2S + 4H_2O = Na_2Fe_2S_4 + 8NaOH$.

Da aber aus dem Eisennatriumsulfid das Natron nur als Sulfat oder Thiosulfat erhalten werden kann, so hat das Verfahren für sich allein keine Bedeutung.

V. *Soda aus Kryolith.* Thomsen in Kopenhagen wies 1849 nach, dass der Kryolith $Al_2Fl_6, 6NaFl_2$ durch Kalk und Kalksalze sowohl beim Glühen als auch auf nassem Wege zersetzt werden könne, und dass sich darauf die Verwendung desselben zur Sodafabrikation gründen lasse. Er ist damit der Begründer der Kryolithsodaindustrie geworden, die allerdings in ihrer Ausdehnung dadurch beschränkt wurde, dass das Rohmaterial nur in Grönland gefunden und gefördert wurde und dass allein einer Fabrik, der Pennsylvania Salt Manufacturing Company, bis 1884 zwei Drittel alles geförderten Kryoliths, wenigstens aber 6000 Tonnen jährlich vertragsmässig überlassen werden mussten.

Der Kryolith wird in Flammöfen, deren Hitze genau regulirbar ist, mit $CaCO_3$ geglüht. Da die Zersetzung erst bei Rothglut vollständig wird, bei etwas höherer T. die Masse aber schmelzen würde und dies der besseren Umsetzung wegen und auch wegen der nachherigen Auslaugung vermieden werden muss, so ist die Innehaltung einer im ganzen Ofen gleichmässigen Hitze von grösster Wichtigkeit.

Erfahrungsgemäss erreicht man ausserdem eine bessere Umsetzung durch Zugabe von etwas Fluorcalcium — dem Auslaugungsrückstand einer früheren Operation — zu dem Gemenge von Kryolith und kohlensaurem Kalk.

Die Auslaugung der aus dem Ofen gezogenen Beschickung wird mit heissem H_2O und den dünnen Laugen der vorhergehenden Operation vorgenommen; die erhaltene Lauge zeigt eine Konzentration von 33° Bé. Der Rückstand besteht der Hauptsache nach aus Fluorcalcium, dem überschüssig zugesetztes Calciumkarbonat, unzersetzter Kryolith, Eisenoxyd und etwas Natriumaluminat beigemengt sind. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$Al_2Fl_6 . 6NaFl + 6CaCO_3 = Al_2O_3 . 3Na_2O + 6CaFl_2 + 6CO_2.$$

Die Aluminatlauge wird durch CO_2 zersetzt; dabei fällt ein feinkörniger, sich leicht absetzender Niederschlag, welcher enthält 45% Al_2O_3, 20% Na_2CO_3 und 35% H_2O und aus dem sich erst durch anhaltendes Waschen das Natron bis auf wenige Prozente entfernen lässt. Die Sodalauge wird durch Eindampfen konz. und kommt dann zur Kryst. Die Mutterlauge kann ohne Weiteres immer wieder in die Fabrikation zurückgenommen werden, da sie ungemein wenig Verunreinigungen enthält.

Die Umsetzung des Kryoliths gelingt auch durch Kochen mit Kalk:

$$Al_2Fl_6, 6NaFl + 6CaO = 6CaFl_2 + Al_2O_3, 3Na_2O;$$

doch kann dabei leicht eine Umsetzung des eben gebildeten Natriumaluminats mit noch vorhandenem Kalk zu unlösl. Kalkaluminat eintreten: $Al_2O_3, 3Na_2O + 3CaO = Al_2O_3, 3CaO + 3Na_2O$.

Hahn kocht deshalb den Bodensatz noch mit einer dünnen Sodalsg. zur Zersetzung des Kalkaluminats. Nach H. Bauer (D.R.P. Nr. 54824) soll man den Kryolith auch durch Kochen mit $CaCO_3$ umsetzen können; nur ist von vornherein zur Einleitung des Prozesses

etwas Sodalsg. zuzufügen. Er gibt folgende Formeln für die Umsetzung:

$$Al_2Fl_6, 6NaFl + 6CaCO_3 = Al_2(CO_3)_3 + 3Na_2CO_3 + 6CaFl_2$$
$$Al_2(CO_3)_3 + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 3CO_2 + 3H_2O.$$

Ammoniaksoda.

Das einzige Verfahren, welches bisher praktisch eine direkte Umwandlung von NaCl in Na_2CO_3 ermöglicht hat, beruht auf der Umsetzung von NaCl durch NH_4HCO_3 in schwerlösl. $NaHCO_3$ und in Lsg. bleibendes NH_4Cl nach: $NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Bikarbonats wird dasselbe durch Erhitzen in Karbonat verwandelt. Aus den Salmiaklaugen wird durch Dest. mit Kalk NH_3 freigemacht, welches wieder in den Prozess eintritt und mit gleichzeitig zugeführter CO_2 auf eine neue Menge Kochsalz einwirkt:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Theoretisch würde also die einmal eingeführte NH_3-Menge für immer genügen; es müsste nur die Hälfte der zur Bikarbonatfällung nöthigen CO_2-Menge neu eingeführt werden, während die andere Hälfte durch Glühen des Bikarbonats zurückgewonnen würde. Im Grossen sind natürlich NH_3-Verluste unvermeidlich, auch braucht man weit mehr CO_2, da dieselbe nicht in reiner Form angewendet werden kann. Man erreicht aber vor allem keine vollständige Umsetzung des NaCl, da sich schliesslich ein Gleichgewichtszustand der vier in Lsg. befindlichen Salze, NaCl, NH_4Cl, $NaHCO_3$ und NH_4HCO_3 einstellt und damit die Reaktion ihr Ende findet.

Die einzelnen Operationen des Prozesses sind (Schreib, Ch. Z. **1890**. 490; **1892**. 691; Lunge, Sodaindustrie 1879. 2. 628; Fassbender, Z. ang. Ch. **1893**. 139):

1. Darstellung der CO_2.
2. Herstellung der ammoniakalischen Lsg. von NaCl.
3. Karbonisation dieser Lauge.
4. Trennung des Bikarbonats von der Mutterlauge.
5. Herstellung von Soda aus dem Bikarbonat.
6. Dest. der Salmiaklaugen mit Kalk.

1. Darstellung der CO_2. Dieselbe wird durch Brennen von Kalkstein erhalten und so zugleich der für die Dest. der Salmiaklaugen nöthige Aetzkalk dargestellt. Der Betrieb der Oefen muss ein kontinuirlicher sein und der Zug derselben derartig regulirt werden, dass möglichst CO_2-reiche Gase enststehen. Fig. 68 zeigt einen Schachtofen, der nach Schreib (l. c.) an vielen Orten in Gebrauch ist. Der eigentliche Ofen besteht aus dem schmiedeeisernen Mantel *a*, der aus zwei konischen Stücken zusammengesetzt und innen mit Chamotte ausgefüttert ist; dieser Ofen hängt mit den Flantschen *b* auf den gusseisernen Säulen *s*. Der obere Theil ist durch eine gusseiserne Platte *C* bedeckt, welche eine Oeffnung *d* zum Einfüllen des Kalksteins und des Brennmaterials, meist Koks, hat. Diese Platte scheidet die am oberen Ende des Ofens angebrachte grosse Haube (Laterne) *L* in zwei Theile; der untere Theil bildet dadurch einen ringförmigen, den

Ofen umschliessenden Hohlraum *H*. Derselbe ist mit dem Ofeninnern durch eine Reihe Oeffnungen *O* verbunden, durch welche die CO_2-haltigen Gase in den Hohlraum eintreten, um von da durch das zu einer Luftpumpe (Gebläsemaschine) führende Rohr *r* abgesaugt zu werden. Der obere Theil der Laterne dient zum Lagern eines Vorraths von Kalkstein und Koks. Will man sehr hochprozentige Gase erzielen ohne Rücksicht auf CO_2-Verlust und Mehrproduktion von Kalk, so sorgt man dafür, dass der Ofen mehr Gas erzeugt als die Luftpumpe absaugen kann, und lässt die überschüssigen Gase durch den Schornstein *S* entweichen. Nachdem der Ofen einmal angeheizt ist, wird ein Gemenge von etwa 100 Thln. nicht zu grosser Kalksteinstücke mit 20 Thln. Koks in gleichen Zeitabständen oben eingeschüttet und unten ein entsprechendes Quantum des gebrannten Kalks ausgezogen. Der verbrennende Koks liefert die Hitze für das Brennen des Kalkes und zwar liegt die Verbrennungszone etwa in der Mitte des Ofens, so dass die frische Schüttung durch die durchziehenden Gase vorgewärmt und der gebrannte Kalk im unteren Theile des Ofens durch die eingesaugte Luft abgekühlt wird.

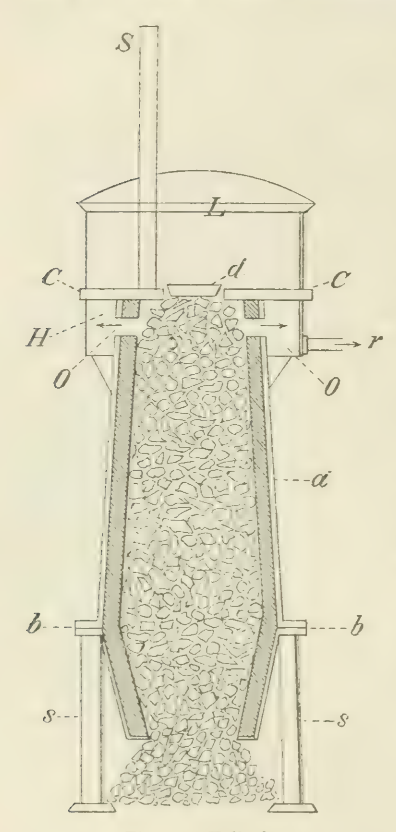


Fig. 68. Kalkofen.

Die vom Kalkofen kommenden Gase werden in einem Koksthurm, durch welchen H_2O fliesst, gekühlt und gewaschen, damit die in ihnen enthaltene SO_2 möglichst entfernt werde; durchschnittlich erreicht man einen CO_2-Gehalt von 30 bis 32 %.

2. Herstellung der ammoniakalischen Salzlsg. Der Ammoniaksodaprozess verlangt die Verwendung des Salzes als Lsg., er erspart also an den Orten, wo eine starke natürliche Soole zur Verfügung steht, die Kosten des Versiedens. Hat man nur schwache Soole, so verstärkt man dieselbe durch Kochsalz oder Steinsalz; an Orten, wo keine Soole vorhanden ist, muss man das Salz in H_2O lösen. Man arbeitet meist mit möglichst konz. Lsgn., um die relative Menge des unzersetzt bleibenden Salzes zu verringern. Die Sättigung des H_2O oder dünner Soole wird durch systematisches Durchfliessen derselben durch mehrere mit Salz gefüllte Kästen erreicht. Die Kästen sind derartig mit einander verbunden, dass die oben auf dem ersten Kasten fliessende dünne Soole sich in diesem anreichert und die stärkere Lsg. von unten auf den zweiten Kasten oben auffliesst und so fort nach dem Prinzip der systematischen (sogen. Shanks'schen) Laugerei. Kalk und Magnesiasalze

werden aus der Lauge durch kohlensaures Ammoniak gefällt, oder man benutzt von vornherein ammoniakalisches H_2O zur Laugerei.

Für die nun folgende Behandlung der geklärten Salzlsg. mit NH_3 darf dieselbe nicht vollständig ges. sein, wenigstens dann nicht, wenn das NH_3 fast wasserfrei in dieselbe eintritt, weil sich sonst NaCl ausscheiden würde wegen der geringeren Löslichkeit desselben in H_2O bei Gegenwart von NH_3. Schreib (W. J. 1888. 423) gibt folgende Tabelle über den Einfluss des NH_3 auf die Löslichkeit von NaCl.

NH_3 g im Liter	NaCl g im Liter	NH_3 g im Liter	NaCl g im Liter
35	295	80	268
40	292	85	264
45	289	90	261
50	286	95	257
55	283	100	254
60	280	105	251
65	277	110	248
70	274	115	244
75	271	120	241

Während eine ges. Salzlsg. 318 g NaCl im Liter enthält, sind bei Gegenwart von 35 g NH_3 nur 295 g und bei Gegenwart von 120 g NH_3 nur 241 g NaCl im Liter lösl. Die Sättigung der NaCl-Lsg. mit NH_3 geschieht meist in Kolonnenapparaten, wie sie für die Spiritus- und Gaswasserdest. angewendet werden. Die starke Salzsoole fliesst auf die oberste Terrasse und von da nach und nach durch alle Abtheilungen nach unten; auf ihrem Wege begegnen ihr dann die aufsteigenden NH_3-Dämpfe, die aus der Zersetzung des NH_4Cl kommen und unten in die Kolonne eingeführt werden.

Bei der Absorption von NH_3 durch die Salzlsg. wird Wärme frei; man umgibt deshalb den unteren Theil der Kolonne mit einem Kühlmantel, durch welchen H_2O fliesst. Da wo das NH_3 nicht wasserfrei in die Kolonne eintritt, hebt man die eingetretene Verdünnung der Lauge dadurch wieder auf, dass man die ammoniakalische Salzlsg. nachher noch einen Behälter mit festem Salz passiren lässt, in welchem sie sich damit sättigen kann.

Von hier aus fliesst die Lauge in Druckkessel (Montejus), die sie nach der Karbonisation befördern. Solvay hat hierfür einen automatisch wirkenden Apparat (Lunge, Sodaindustrie 1879. 2. 640) konstruirt. Die Flüss. fliesst durch das Ventil c (Fig. 69) in den Behälter R; dadurch steigt der Schwimmer F so lange, bis er an den Vorsprung r anstösst, dadurch die Stange t und mit ihr das Ventil s hebt und damit die Oeffnung s^1 schliesst. t wirkt auf den Hebel L, welcher durch s^2 komprimirte Luft oder Gas einlässt, wodurch die Flüss. durch das Auslassventil c^1 herausgedrückt wird. Der Schwimmer F sinkt mit der Flüss. herab, bis er an den Vorsprung r^1 stösst, dadurch die Stange t herunterzieht, s^2

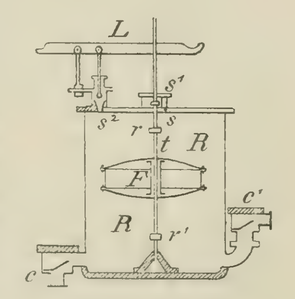


Fig. 69. Druckkessel.

schliesst und dem komprimirten Gas durch s^1 zu entweichen gestattet. Jetzt kann frische Flüss. durch c einströmen und das Spiel beginnt von neuem. Ein Zählwerk bei L misst die Anzahl der Hübe dieses Hebels und damit das Vol. der gehobenen Flüss.

Die Konzentration der ursprünglichen starken Salzlsg. beträgt 23 bis 24° Bé.: die der ammoniakalischen, gewöhnlich etwa 60 g NH_3 und 270 g NaCl im Liter enthaltenden Flüss. ca. 16° Bé.

3. Die Karbonisation. Die Behandlung der ammoniakalischen Salzlsgn. mit CO_2 und die damit verbundene Ausfällung von $NaHCO_3$ wird in verschiedenen Apparaten vorgenommen. Solvay verwendet einen Kolonnenapparat von 2 m Durchmesser und 15 m Höhe, dessen Konstruktion nach Lunge (Sodaindustrie 1879. 2. 641) folgende ist. In dem cylindrischen Thurm A (Fig. 70) liegt eine Anzahl fein durchlöcherter Platten b von der Gestalt eines Kugelsegments und ausserdem eine Anzahl von Platten c mit nur einem oder wenigen Löchern, die nur eben dem Gase und der ges. Lsg. den Durchgang gestatten, ohne dass sich die frisch eintretende Flüss. mit der am Boden befindlichen vermischen kann. Der Thurm wird immer mit Flüss. beinahe angefüllt erhalten, während Kalkofengase mittelst einer Kompressionspumpe (Gebläsemaschine) unten durch das Rohr d hineingetrieben werden. Die Flüss. tritt in ungefähr halber Höhe des Cylinders durch ein Rohr e ein, in welches sie aus dem Behälter f einfliesst, so dass ihr Niveau immer in gleicher Höhe, etwa 3 m unter dem oberen Ende des Cylinders, erhalten wird. f ist geschlossen, steht zur Druckausgleichung mit dem oberen Ende des Cylinders in Verbindung und speist mehrere Absorptionsthürme. Um das von den unabsorbirten Kalkofengasen fortgerissene NH_3 zu absorbiren, soll oben in den Thurm Salzlsg. eingeführt werden. In regelmässigen Zwischenräumen wird unten aus der Kolonne ein Theil ihres Inhalts abgelassen.

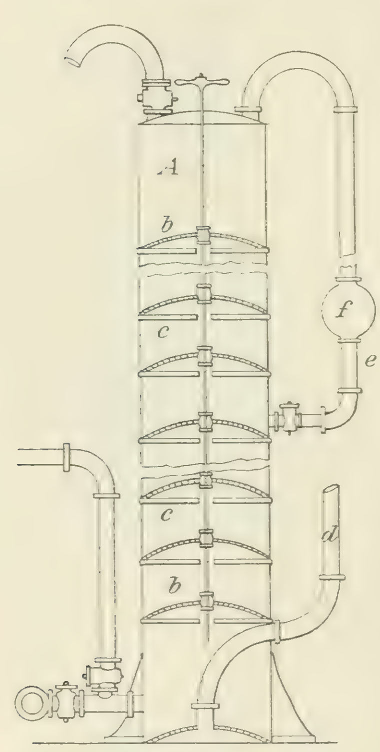


Fig. 70. Karbonisationsapparat von Solvay.

Die Löcher der einzelnen Platten setzen sich leicht mit Kryst. von Bikarbonat zu; der Thurm muss also öfter gereinigt (ausgedampft) werden.

Weit einfacher sind die Karbonisatoren von Honigmann (Ch. Z. 1890. 492), die zwar nicht ein kontinuirliches Arbeiten in einem Apparate, wohl aber in einer Batterie gestatten. Die Apparate (Fig. 71) sind schmiedeiserne Cylinder s mit konischem Untertheil von 3 m Durchmesser und gleicher Höhe, von denen drei zu einer Batterie vereinigt sind. Der

Untertheil ist konisch gewählt, damit beim Abdrücken des fertig karbonisirten Inhalts der Niederschlag nachrutscht und vollständig mit entleert wird. Die von der Gebläsemaschine bei *a* durch *r* eingepressten Kalkofengase durchstreichen die etwa 2 m hohe Flüssigkeitsschicht und

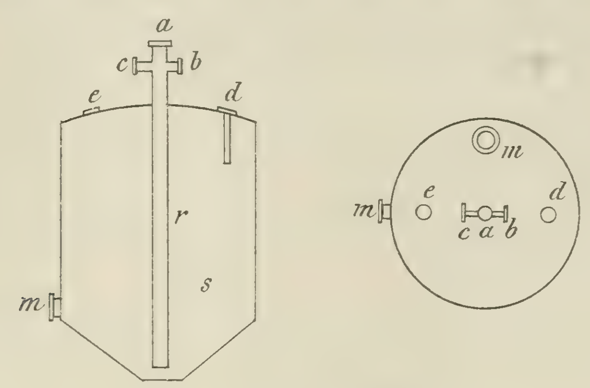


Fig. 71. Apparat von **Honigmann**.

gehen durch *e* zu dem nächsten Karbonisator, in dessen Eintauchrohr sie durch den Stutzen *b* eintreten. Am Deckel und seitlich sind die Mannlöcher *m* angebracht.

Wenn die Karbonisation beendet ist, wird der Inhalt durch den CO_2-Druck durch Rohr *r* und den Ansatz *c* zur weiteren Verarbeitung aus dem Karbonisator herausgedrückt und derselbe durch *d* von neuem mit ammoniakalischer Salzlsg. gefüllt. Die Kalkofengase treten nun zuerst in den bisherigen zweiten Karbonisator und zuletzt in den eben frisch gefüllten. Fig. 72 (Schreib, Ch. Z. 1890. 492) gibt eine Ueber-

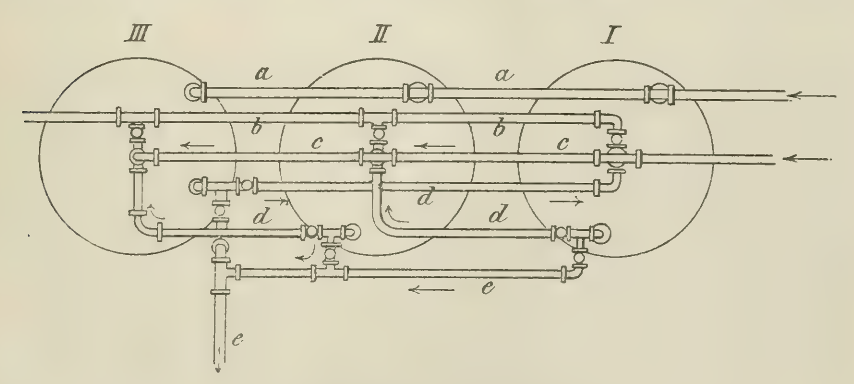


Fig. 72. Rohrleitungen für Karbonisatoren.

sicht der für die drei Gefässe nöthigen Rohrleitungen. *a* Zuleitung der ammoniakalischen Soole, *b* Abblaserohr, *c* Leitung für die vom Kalkofen kommenden Gase, *d* Leitungen für den Uebertritt der Kalkofengase aus einem Karbonisator in den anderen, *e* Leitung für abgehende Gase.

Bei der Absorption von CO_2 in der ammoniakalischen Soole wird sehr viel Wärme frei; die mit der Expansion der gepressten Kalkofen-

gase verbundene Abkühlung wirkt zwar im entgegengesetzten Sinne, bei allen Apparaten muss aber durch Wasser, welches oben auf dieselben fliesst und sie von aussen berieselt, dafür gesorgt werden, dass ihre T. nicht über 40° steige. Andererseits ist es für die Filtrirfähigkeit des ausgeschiedenen Bikarbonats nöthig, dass die Ausfällung nicht bei zu niedriger T. geschehe, bei welcher ausserdem das Bikarbonat leicht durch mitausgeschiedenes NH_4Cl verunreinigt werden würde.

Die aus dem letzten Karbonisator austretenden Gase werden entweder durch H_2O oder schwache Soole gedrückt, um mitgerissenes Ammoniumkarbonat zurückzuhalten, oder man bläst die Gase mit in die Kolonne und nutzt dadurch noch die in ihnen enthaltene CO_2 aus. In beiden Fällen passiren die Gase, ehe sie in die Atm. austreten, einen Kasten mit H_2SO_4, von welcher die letzten Spuren von NH_3 absorbirt werden. Die Zeitdauer für jede Karbonisation schwankt zwischen 12 und 20 Stunden.

Die prozentuale Umsetzung von NaCl in $NaHCO_3$ ist verschieden je nach der Konzentration der Lsgn. und dem Gehalt derselben an NH_3; es gelingt im Grossen kaum, zwei Drittel des NaCl in Bikarbonat umzuwandeln. Schreib will während der Sättigung der ammoniakalischen Kochsalzlsg. mit CO_2 Kochsalz in fester Form in die Karbonisatoren einführen und hat dafür einen Apparat konstruirt (D.R.P. Nr. 36093). In dem Maasse wie Bikarbonat aus der Lsg. ausfällt, wird dieselbe befähigt, neue Mengen NaCl, die dann wieder mit Ammoniumbikarbonat in Reaktion treten, aufzulösen. Auf diese Weise sollen etwa 80 % vom NaCl in $NaHCO_3$ verwandelt werden können.

Schlösing (D.R.P. Nr. 37347) setzt festes Ammoniumbikarbonat durch Berieselung mit NaCl-Lsg. in $NaHCO_3$ um. Er will dadurch zwar keine bessere Ausnutzung des NaCl erzielen, wohl aber eine Verbilligung durch Fortfall der grosse mechanische Kraft beanspruchenden Gebläsemaschine.

4. Trennung des Bikarbonates von der Mutterlauge. Diese Trennung geschieht meist in Vakuumfiltern (Nutschen), Gefässen aus Gusseisen oder Holz von ca. 3 m Durchmesser und 1.5 m Höhe, die durch ein von ihrem Boden abgehendes Rohr in fester Verbindung stehen mit einem geschlossenen Laugenreservoir, das durch eine Pumpe luftleer gesaugt wird. Die Filter selbst haben einen doppelten Boden, der entweder mit einem Filtertuch bedeckt ist, oder auf dem eine aus Kalksteinen und grobem weissem Sand hergestellte Filterschicht ruht. Die Mutterlauge wird durch H_2O möglichst vollständig ausgewaschen, wobei besonders darauf zu achten ist, dass die Bikarbonatkuchen während der Arbeit nicht rissig werden, da sich sonst Kanäle bilden, durch welche H_2O geht, während noch Lauge in dem Kuchen bleibt. Statt der Filter wendet Honigmann Centrifugen an; diese sind für den Grossbetrieb jedenfalls wenig geeignet, da ihre Bedienung viel Handarbeit erfordert und theuer ist; ausserdem tritt beim Centrifugiren ein grosser NH_3-Verlust ein.

5. Herstellung von Soda aus dem Bikarbonat. Das ausgewaschene $NaHCO_3$ hält kleine Mengen Ammoniumkarbonat hartnäckig zurück, die man nicht verloren geben darf. Da man ausserdem die

beim Erhitzen entweichende CO_2 gewinnen will, das $NaHCO_3$ aber grosse Tendenz zum Zusammenbacken in der Wärme hat, so erklärt sich die grosse Anzahl von Vorschlägen zum Theil recht komplizirter Apparate für die Herstellung von Soda aus dem $NaHCO_3$. Bei Benutzung gewöhnlicher Flamm- oder Muffelöfen kann man wohl die Gase zur Wiedergewinnung des NH_3 waschen, muss aber die CO_2, welche zu stark durch Feuerluft oder durch die in die Arbeitsthüren eingesaugte Luft verdünnt ist, verloren geben. Solvay hat eine ganze Reihe höchst sinnreicher Apparate konstruirt, deren Komplizirtheit aber eine allgemeine Einführung verhinderte. Die geschlossene Thelen'sche Pfanne scheint alle Wünsche zu erfüllen und sich in Folge dessen überall einzuführen. Dieselbe wird von aussen geheizt, das Salz wird mechanisch vom einen Ende zum anderen bewegt, wobei es an immer heissere Stellen der Pfanne kommt, und wird schliesslich mechanisch ausgeworfen (vergl. S. 385). Die CO_2 wird aus derselben mit einer Pumpe abgesaugt und dient, da sie besonders hochprozentig ist, zur Karbonisirung der fast fertigen Lauge.

6. Destillation der Salmiaklaugen mit Kalk. Die vom $NaHCO_3$ abgesaugten Mutterlaugen und das Waschwasser enthalten neben grossen Mengen NaCl die Gesammtmenge des eingeführten NH_3 theils als Bikarbonat, theils als Chlorid, theils auch als Sulfat (herrührend aus den Verunreinigungen der Soole oder des Salzes). Durch Dest. gewinnt man daraus NH_3 für den Prozess zurück, indem man zuerst die flüchtigen NH_3-Verbindungen abdest. und den Rest mit Kalk zersetzt. Es ist nicht durchführbar, die ganze Operation in den sonst für die NH_3-Dest. gebräuchlichen Kolonnenapparaten vorzunehmen, da die grosse Menge Kalk, welche dafür nöthig ist, die einzelnen Teller der Kolonne sehr bald verschmieren würde. Den Apparat, dessen sich Solvay bedient (Fig. 73), beschreibt Lunge (Sodaindustrie 1879. II. 652); nach dem englischen Patent. Die von dem $NaHCO_3$ abgesaugte Lauge passirt zuerst die Säule A zur Dest. ohne Kalk und darauf die vier Kessel B bis B_3 zur Dest. mit Kalk. Diese Kessel kommuniziren mit einander durch einen Wechselhahn oder Vertheiler C, ähnlich dem in den Gasfabriken gebrauchten. Man kann dadurch jeden einzelnen Kessel isoliren — zur Entleerung und Füllung —, ohne die Dest. in den übrigen zu unterbrechen. Der Dampf (Retourdampf der Maschine) geht durch das Rohr T in den Vertheiler C und von da durch T_1 nach dem schon am längsten arbeitenden Kessel B; von da geht er durch T_2 heraus, wieder durch den Vertheiler C und Rohr T_3 nach B_1 und in gleicher Weise nach B_2. Wenn der Dampf diesen Kessel verlassen hat, geht er nochmals in den Vertheiler und von da durch V in die Destillationssäule A, wo er die Austreibung des kohlensauren Ammoniaks bewirkt. In dieser wirkt die herunterfliessende Mutterlauge von $NaHCO_3$ in bekannter Weise dephlegmirend und rektifizirend, d. h. das NH_3 geht fort, der Wasserdampf aber kondensirt sich unter gleichzeitiger Vorwärmung der Mutterlauge und die letzte Kühlung wird im obersten als Refrigerator dienenden Theil der Säule bewirkt, so dass aus der Röhre A_3 fast wasserfreies NH_3 mit etwas Karbonat entweicht. Als Kühlflüss. zirkulirt in der Schlange S_4 Mutterlauge, deren Zufluss durch den im Wasser-

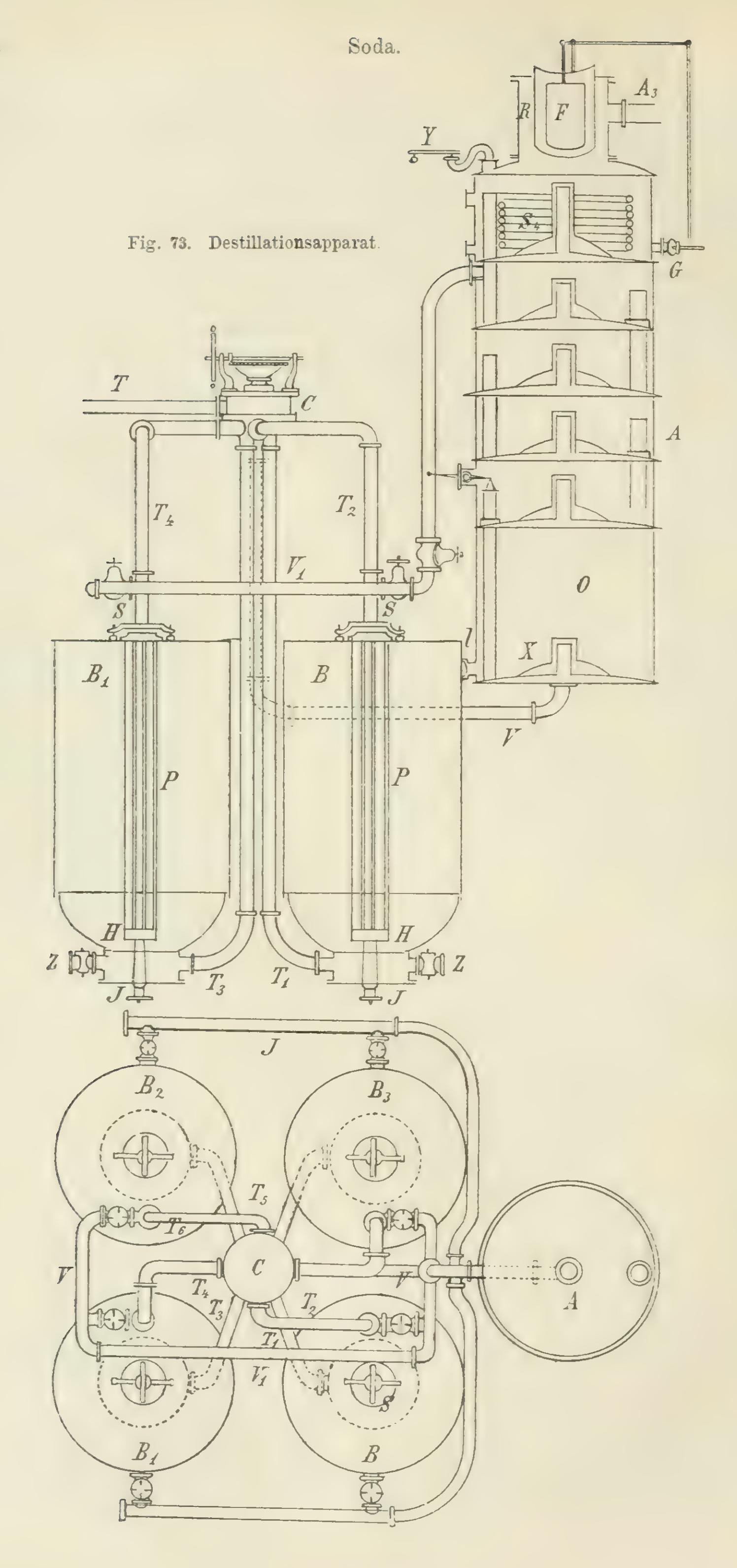


Fig. 73. Destillationsapparat.

gefäss *R* befindlichen Schwimmer *F* und den Hahn *G* regulirt wird. Aus dem Schlangenrohr fliesst die Lauge in das Innere der Destillationssäule; aus *O* gelangt sie durch *l* in denjenigen unteren Kessel, welcher gerade leer und mit Kalk frisch beschickt ist. Um die beim Löschen des Kalks frei werdende Wärme auszunutzen, wird frisch gebrannter Kalk durch die Klappen *S* in die Körbe *P* eingefüllt und die Hitze des sich in der Flüss. löschenden Kalks gemeinsam mit dem zugeführten Retourdampf der Maschine zur Dest. des NH_3 benutzt. Nach Beendigung der Dest. wird die erschöpfte Flüss. durch die Hähne *Z* entleert und die Bodenthür *J* aufgemacht, welche zugleich den Boden des Kalkkorbes *P* unterstützt, so dass die Rückstände aus letzterem herausfallen. Häufig verzichtet man darauf, die Wärme des sich löschenden Kalkes direkt auszunutzen, führt denselben vielmehr als heisse Kalkmilch ein und kann dann den ganzen Kesselinhalt durch *Z* entleeren. Zur besseren Trocknung des NH_3 wird über der Kolonne auch noch ein Röhrenkühler angebracht, welchen das bei A_3 entweichende NH_3 passiren muss, ehe es in dem NH_3-Absorber mit Soole zusammentrifft.

Schreib (Z. Ch. ang. **1889.** 445) will die lange Erhitzung so grosser Flüssigkeitsmengen vermeiden und zugleich das in den Mutterlaugen enthaltene NaCl nutzbar machen, indem er die nach seinem Verfahren (siehe S. 372) erhaltenen Mutterlaugen mit festem NaCl und kohlensaurem Ammoniak bei etwa 50° behandelt. Durch Abkühlung auf 5 bis 10° scheidet sich aus der Lsg. so viel NH_4Cl aus, dass dieselbe nach der Filtration direkt wieder zur Bikarbonatdarstellung benutzt werden kann. Der abfiltrirte NH_4Cl wird entweder mit Kalk dest., wobei nur eine geringe Flüssigkeitsmenge zu erh. ist, oder er wird mit gemahlenem Kalkstein in Retorten erh. und so kohlensaures Ammoniak (mit grossen Verlusten!) sublimirt.

Mond will aus den Mutterlaugen Salmiak durch starke Abkühlung kryst. und denselben in Cl und NH_3 zersetzen (vergl. S. 439).

Leblanc-Soda.

Rohmaterialien. 1. *Natriumsulfat.* Dasselbe soll möglichst wenig NaCl und freie H_2SO_4 enthalten. Da das Sulfat meist ohne vorherige Zerkleinerung verarbeitet wird, ist es von Wichtigkeit, dass es eine gleichmässige lockere, poröse Beschaffenheit habe und frei sei von geschmolzenen Stücken, welche sich im Sodaofen nur schwierig zersetzen.

2. *Kalkstein.* Je reiner und je weicher derselbe ist, um so besser eignet er sich zur Sodafabrikation. Sandbeimengungen und Mg-Gehalt wirken schädlich. Der Kalkstein wird grob gemahlen verwendet.

3. *Kohle.* Die Schmelzkohle soll möglichst wenig Asche hinterlassen, sie soll recht langsam verkoken und eine hohe Ausbeute an Koks geben. Die Kohle wird meist als Grus verwendet und wird in vielen Fällen durch nasse Aufbereitung aschenarm gemacht.

Das Mischungsverhältniss der drei Materialien ist in den einzelnen Fabriken verschieden. Meist werden gebraucht bei Oefen mit Handbetrieb 100 Thle. Sulfat, 100 Thle. Kalkstein und 50 bis 60 Thle. Kohle; im Revolver 100 Thle. Sulfat, 80 Thle. Kalkstein, 36 Thle. Kohle.

Darstellung. Die einzelnen Operationen der Sodafabrikation nach Leblanc sind:

1. das Schmelzen der Rohsoda,
2. das Auslaugen der Rohsoda,
3. das Eindampfen und Karbonisiren der Rohlauge,
4. das Calciniren der Soda,
5. das Raffiniren der Soda.

1. Das Schmelzen der Rohsoda geschieht stets in Flammöfen, theils mit Handbetrieb, theils mit maschinellem Betrieb. Fig. 74 gibt zwei Schnitte eines Sodaofens für Handbetrieb (Lunge,

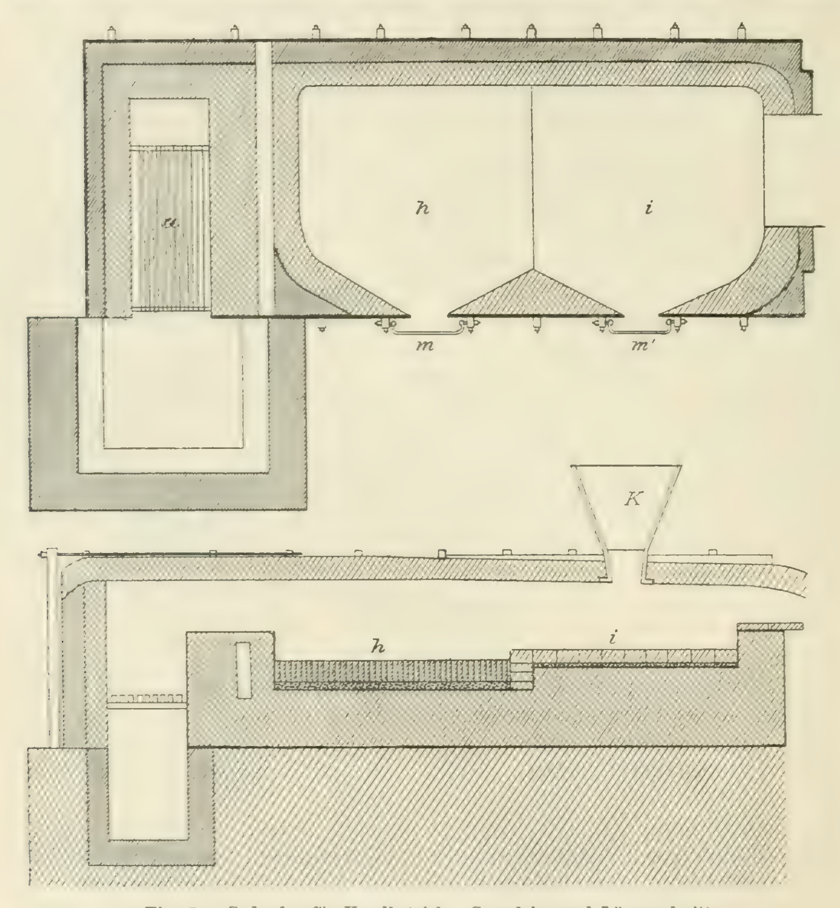


Fig. 74. Sodaofen für Handbetrieb. Grundriss und Längsschnitt.

Sodaindustrie 1879. 2. 340), der in England gebräuchlich war und sich auch in Deutschland eingeführt hatte. Zur Heizung des Ofens dient die Feuerung *a* mit losen schmiedeisernen Roststäben. Das Feuer streicht über beide Herde des Ofens und gelangt in den Fuchs meist erst, nachdem es noch für die Eindampfung von Rohlauge gedient hat. Das vorher roh durch einander geschaufelte Schmelzgemisch wird durch den Fülltrichter *K* auf den hinteren Herd *i* gebracht. Sind die verwen-

deten Materialien Kalkstein und Kohle sehr feucht, so wird das Gemisch auch durch Ausbreiten auf dem Ofengewölbe vorgetrocknet. Bei nicht so stark forcirtem Betrieb, wie er in England gebräuchlich ist, vermeidet man das Emporheben des Schmelzgemisches und führt dasselbe durch die Arbeitsthür *m'* ein. Ist der etwas niedriger angeordnete Herd *h* heiss genug, so wird die Masse von *i* vermittelst einer Krücke hinübergebracht und *i* mit neuer Mischung beschickt. Die Masse in *h* beginnt oberflächlich, wo sie vom Feuer bespült wird, zu erweichen und zu schmelzen und muss von dem Arbeiter von *m* aus durch öfteres Durchstossen und Umwenden so bearbeitet werden, dass sich keine Klumpen bilden und dass das schmelzende Schwefelnatrium in innige Berührung mit dem kohlensauren Kalk kommt; es darf aber auch die Arbeitsthür nicht zu lange offen bleiben, da sonst durch die einströmende kalte Luft die Schmelzmasse abgekühlt werden würde. Ist die Masse breiartig dünn geworden, so wird sie beständig gerührt; durch die sich entwickelnde CO_2 scheint die Masse zu kochen. Nach und nach wird die Masse dickbreiiger, kleine gelbe Flämmchen von Kohlenoxyd, welche durch Na-Dämpfe gefärbt sind, brechen aus derselben hervor, und nun ist es Zeit, die Schmelze aus dem Ofen in dafür bestimmte eiserne Wagen zu ziehen. In diesen geht die Reaktion wahrscheinlich noch weiter vor sich; die Gasentwickelung dauert noch fort und mit der fortschreitenden Abkühlung schwillt die Masse auf, wie gährender Kuchenteig.

Der Herd des Ofens wird von der schmelzenden Masse stark angegriffen, er muss deshalb besonders sorgfältig angelegt sein. Die auf dem Kopf stehenden Chamottesteine ruhen auf einer festgeschlagenen Bettung von Chamotte; sie werden trocken möglichst dicht an einander gestellt und die Fugen nachher durch einen dünnen Brei von feuerfestem Thon ausgefüllt. Für den hinteren Herd, der weit weniger stark beansprucht wird, nimmt man die Chamottesteine hochkantig, also 113 bis 125 mm hoch gegenüber einer Höhe von 225 bis 250 mm im vorderen Herd. Dieser ist auch nach der Arbeitsthür um etwa 5 cm geneigt, um das Ausräumen zu erleichtern; seine Grösse ist 2,33 : 2 m; in England macht man darin 24 bis 27 Chargen von je 150 kg Sulfat, in Deutschland nur etwa 16 bis 18 Chargen.

Die französischen Oefen sind viel grösser und sollen eine bessere Ausnutzung des Brennmaterials gestatten. Da aber die Hitze nicht an allen Theilen des grossen Ofens gleichmässig sein kann, so werden die erhaltenen Rohsodabrote nicht gleichmässig und die Umsetzung des Sulfats wird eine schlechtere sein.

Auf 100 kg Sulfat werden in Frankreich 40 kg, in Deutschland und England 50 bis 70 kg Kohle in der Feuerung verbrannt.

Mechanischer Ofen. Revolver- oder Drehofen. Bei dem vorher beschriebenen Ofen hängt die Darstellung einer guten Rohsoda ganz von der Geschicklichkeit und Kraft des Arbeiters ab, und es ist von vornherein klar, dass durch mechanisches Rühren eine innigere Mischung der Beschickung zu erzielen sein muss als durch Handarbeit. Die erste Idee für den jetzt allgemein eingeführten Revolver- (revolving furnace) oder Drehofen rührt von Elliot und Russell her, denen es aber nicht gelang, in ihrem Ofen konkurrenzfähig zu arbeiten. Erst durch unermüdliche Bemühungen von Stevenson und Williamson

wurde der Ofen und durch diese und Mactear und Weldon u. Pechiney die Arbeitsweise so vervollkommnet, dass jetzt der Ofen in keiner Leblanc-Sodafabrik fehlen darf. Der Drehofen ist ein eiserner, um seine Achse rotirender Cylinder, der innen mit feuerfesten Steinen sehr sorgfältig ausgemauert ist; um den Cylinder sind zwei Radreifen *H* gelegt, welche auf zwei Paar Friktionsscheiben *J* laufen können. Um den Cylindermantel ist dann noch das Zahnrad *P* unverrückbar fest umgelegt. Die Dampfmaschine bewegt eine Schraube ohne Ende, welche in den Zahnkranz eingreift und dadurch den Cylinder in Bewegung versetzt. Die Friktionsscheiben müssen gut fundamentirt und die Radreifen sehr solid ausgeführt sein, damit eine seitliche Verschiebung unmöglich wird und der Mechanismus des Ofens durch die Temperaturschwankungen nicht zerstört werden kann. Für jeden Dreh-

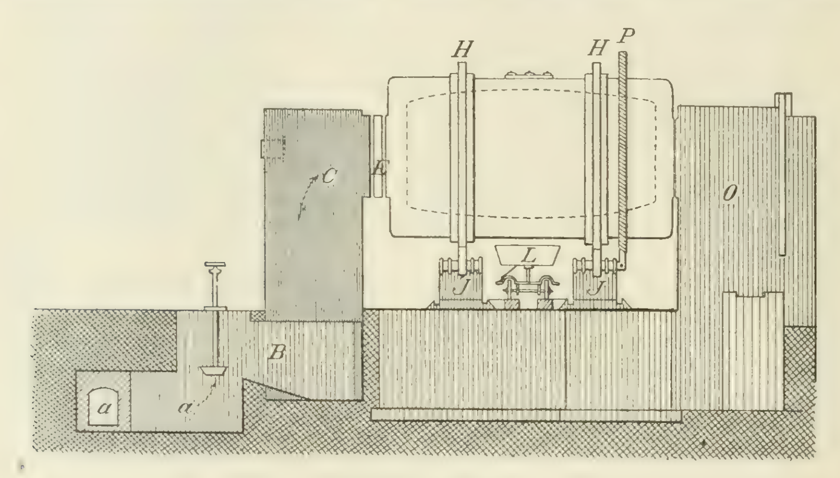


Fig. 75. Revolver.

ofen ist eine eigene Dampfmaschine nöthig, um seine Bewegung mit genügender Sicherheit beherrschen zu können. Der Ofen soll rasche und langsame Bewegung annehmen können; zu dem Zwecke kann entweder die direkte Bewegung der Maschine durch eine Friktionskuppelung auf das Zahnrad übertragen werden, oder diese Uebertragung geschieht durch ein verlangsamendes Vorgelege. Die Erhitzung des Ofens geschieht entweder durch einfache Rostfeuerung oder durch Gasfeuerung, wie in unserer Skizze. Die Generatorgase kommen von *a* durch das Ventil nach *B* und nach dem Verbrennungsraum *C*, gelangen von da durch das Auge *E* in den Drehofen, den sie an der entgegengesetzten Seite verlassen, um eine Staubkammer *O* und den Erhitzungsapparat für die Sekundärluft zu passiren. Die Feuergase werden dann noch für Verdampfzwecke weiter ausgenutzt. Da der Ofen sich frei bewegen soll, so muss das Auge *E*, welches aus einem mit Chamotte ausgefütterten eisernen Ring hergestellt ist, in einem geringen Abstande (25 mm) vom Cylinder enden, und da sich dasselbe sehr rasch abnutzt, so wird es an einer Stelle frei aufgehängt, um leicht ausgewechselt werden zu können. Der Ofen wird durch das nach oben gestellte Mannloch gefüllt, und durch dasselbe langsam nach unten geführte Mannloch in die

darunter gestellten Wagen L, welche mit einer Winde vorwärts bewegt werden, entleert.

Die gewöhnlichen Drehöfen sind 5 m lang und haben 3 m im Durchmesser; in ihnen werden nach Lunge täglich 10 bis 15 Operationen von je 1500 kg Sulfat gemacht; nach Smith (Soc. Ch. Ind. 1887. 416) werden jedesmal 4000 kg chargirt. In Widnes und St. Helens sind neuerdings weit grössere Oefen gebaut. Der Revolver in Widnes ist 9 m lang bei 3,4 m innerem Durchmesser; er ist gefüttert mit 16 000 gewöhnlichen und 120 je 63 kg schweren feuerfesten Steinen. In der Woche werden in 48 Ladungen 400 t Sulfat mit 200 t Kohle zu 240 t 60grädiger kaust. Soda verarbeitet. Der Ofen erfordert für die Tonne Sulfat 500 kg Brennkohle und die Abhitze genügt, um so viel Lauge von 1,100 auf 1,250 SG. abzudampfen, dass drei besondere Aetznatronkessel damit versorgt werden.

Bringt man das gesammte Schmelzgemisch auf einmal in den Revolver und schmilzt bis zum Auftreten der Kohlenoxydflamme, so erhält man eine steinharte Masse, aus welcher sich die Soda nicht vollkommen auslaugen lässt. Nach dem Vorschlage von Stevenson brachte man zur Erzielung einer porösen Masse zuerst kohlensauren Kalk und zwei Drittel der Kohle in den Ofen und erhitzte bei langsamem Umgange desselben so lange, bis ein Theil des Kalksteins in Aetzkalk übergegangen war. Der Zeitpunkt wurde am Auftreten von bläulichen Kohlenoxydflämmchen erkannt. Nun wurde das feingepulverte Sulfat mit dem Rest der Kohle eingefüllt und der Cylinder wieder in langsame Umdrehung versetzt. Durch ein Schauglas in der Staubkammer oder sonst an geeigneter Stelle beobachtete man den Inhalt des Revolvers und liess nach theilweiser Schmelzung der Masse denselben rasch umlaufen. Das Aufleuchten der Flämmchen zeigt auch hier das Ende der Reaktion an, der Cylinder wird stillgestellt, der Mannlochdeckel mit Hülfe eines Aufzuges abgehoben und der Cylinder in ganz langsame Bewegung gesetzt; die fertige Schmelze läuft in die untergestellten Wagen, die sich in dem Masse, wie sie sich füllen, nach vorwärts bewegen.

Die erhaltene Rohsoda war porös und liess sich gut auslaugen, indessen nahm die Operation des Verkalkens (liming) fast die Hälfte der für die Charge überhaupt nöthigen Zeit in Anspruch. Der Versuch, dem Gemisch von vornherein Aetzkalk zuzufügen, misslang; dagegen erreichte Mactear den gewünschten Zweck durch nachträgliche Zugabe von Kalk. Für das Schmelzgemisch wird von vornherein nur etwa die theoretisch nöthige Menge Kalkstein genommen und das ganze Gemisch in den Revolver gebracht. Ist die Operation fast beendet, so wird der Cylinder still gestellt und 6 bis 10 % vom Gewicht des Sulfats an gebranntem Kalk eingeworfen. Nach wenigen Umgängen des Cylinders wird derselbe entleert. Man kann bei dieser Arbeitsweise viel mehr Sulfat durch den Ofen bringen, spart an Kalkstein und Feuerungskohlen, erhält weniger Sodarückstände und verliert weniger Soda in diesen Rückständen, aber man erhält stark S-haltige Laugen und keine weisse Soda. Diese Uebelstände beseitigt das Verfahren von Pechiney und Weldon. Der erstere hat gefunden, dass die Cyanverbindungen, welche sich im letzten Stadium des Sodaprozesses bilden, durch Zugabe von Sulfat zersetzt werden, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$Na_2SO_4 + 2NaCN = Na_2S + Na_2CO_3 + CO + N_2.$$

Durch $CaCO_3$ wird dann nach Weldon sämmtliches Natron in Na_2CO_3 übergeführt. Man führt also in den Revolver zu demselben Zeitpunkt, wo Mactear Kalk nachgibt, je 6 bis 7 % Sulfat und Kalksteinpulver nach. Die Masse wird sehr dünnflüssig, bläht sich aber in den Wagen ausserordentlich stark auf, so dass sie sich gut laugen lässt, und gibt eine weisse Soda.

Die fertigen Rohsodabrote sollen sich leicht aus dem Wagen loslösen, sie sollen oberflächlich bräunlich, beim Durchschlagen stahlgrau gefärbt sein und nicht weisse Theilchen von Kalkstein oder schwarze Kohlestückchen erkennen lassen. Die Brote wiegen etwa 160 % vom Gewicht des verwendeten Sulfats und haben einen Gehalt von 36 bis 45 % Na_2CO_3.

Zusammensetzung von Rohsoda.

	I.	II.	III.	IV.
Na_2CO_3	41,760	41.592	46.154	45.280
NaCl	1.386	1,205	0.673	1,740
Na_2SO_4	2,264	1,213	0.353	1,505
Na_2SO_3	0.534	0,145	—	—
$Na_2S_2O_3$	0,315	—	0,593	1,135
SiO_2	4.090	2,375	2,680	3.120
Al_2O_3	1.503	1,080	0.785	1,021
Fe_2O_3	1,107	0,877	1.015	0,724
$CaCO_3$	6.636	11,616	9,686	5,114
CaO	5,816	5,689	1,695	1,328
CaS	31,938	29,783	33,615	30,985
MgO	0.303	—	0,404	0,295
Kohle	3.260	4,425	3,500	7,370

I. Handofen der Fabrik von J. Muspratt in Widnes, November 1874; II. Revolverofen derselben Fabrik vom Juli 1874; III. Revolverofen im April 1876 und IV. Revolverofen der Fabrik von Tennant in St. Rollox. Rohsoda III. und IV. sind nach dem Mactear'schen Verfahren geschmolzen. (Jurisch, Ch. Ind. 1880. 241.)

Ist die Schmelze zu lange im Ofen geblieben, so erhält man rothe oder verbrannte Brote; dieselben enthalten viel Schwefelnatrium und durch Umsetzung aus entstandenem $CaSO_4$ regenerirtes Na_2SO_4.

Bei grossem Ueberschuss an Kalkstein ist ein Verbrennen nicht so leicht zu fürchten, andererseits ist die Menge der Soda, die in unlösl. Form in den Rückständen verloren geht, proportional der angewendeten Kalksteinmenge, und aus diesem Grunde muss ein Ueberschuss davon unbedingt vermieden werden.

Die Rohsodabrote werden vor ihrer weiteren Verarbeitung einige Tage aufgestapelt. Durch den Einfluss der feuchten Luft löscht sich der in den Broten vorhandene Aetzkalk und macht dieselben rissig, so dass sie sich für die Auslaugung besser zerschlagen lassen. Bei langem Lagern an feuchter, CO_2-haltiger Luft zerfallen die Brote schliesslich zu Pulver. Dabei wird zunächst Calciumsulfhydrat und dann $CaSO_4$ gebildet, so dass beim Auslaugen ein Sodaverlust durch Rückbildung von Na_2SO_4 aus $CaSO_4$ und Na_2CO_3 eintritt.

2. Das Auslaugen der Rohsoda. Für die Behandlung der Rohsoda mit H_2O spielen die T., die Dauer der Einwirkung und die Menge des H_2O eine grosse Rolle.

Während in der Rohsoda kein NaOH und kaum Schwefelnatrium vorhanden ist, kommt durch Umsetzung der entsprechenden Kalkverbindungen mit Soda um so mehr von beiden in die Rohsodalauge, je mehr H_2O man anwendet, je höher die T. desselben ist und je länger es einwirkt. Zum Theil stellt die Praxis selbst dieselben Anforderungen, indem sie zur Ersparung der Eindampfungskosten möglichst konz. Laugen herzustellen sucht, andererseits können Schnelligkeit der Auslaugung und niedere T. bei derselben schwer vereinigt werden.

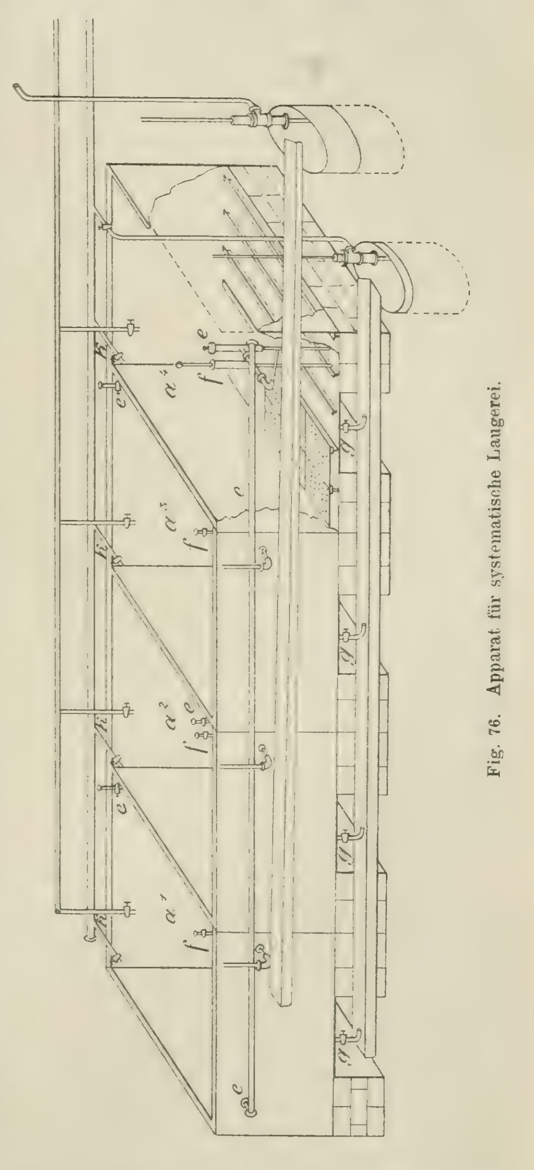


Fig. 76. Apparat für systematische Laugerei.

Alle früheren Methoden zur Auslaugung der Rohsoda (Auskochen der pulverisirten Kuchen, terrassenförmiger Auslaugeapparat von Clément-Desormes) sind verdrängt worden durch die systematische Laugerei (irrthümlich als Shanks'sche bezeichnet) (Lunge, Handbuch der Sodaindustrie 1879. 2. 411). Eine Reihe von schmiedeisernen Kästen (Fig. 76), meist vier oder sechs, sind neben einander in einer Reihe aufgestellt. Jeder Kasten *a* hat am Boden einen Ablasshahn *g*, dessen Ansatzrohr in eine vor den Kästen liegende offene Rinne mündet. Die Rohre *e* führen vom Boden eines Kastens nach dem oberen Theile des nächsten Kastens, und zwar so, dass auch eine Verbindung vom Boden des vierten Kastens mit dem oberen Theile des ersten hergestellt ist. Auf den Boden der Kasten sind **T**-Eisen genietet, welche zur Aufnahme von Siebböden aus gelochtem Blech dienen; auf diese werden die in etwa kopfgrosse Stücke zerschlagenen Rohsodabrote gebracht, nachdem vorher eine flache Filterschicht aus Koksklein hergestellt war.

Man lässt H_2O durch *k* auffliessen und sorgt dafür, dass die Rohsoda vollkommen davon bedeckt sei und nicht etwa Stücke über die Flüssigkeitsschicht hinausragen, da hierdurch Veranlassung zur Oxydation von Schwefelcalcium gegeben wäre und Verlust an Soda eintreten würde. Bei regelmässigem Gang der Laugerei fliesst etwa 37^0 warmes H_2O auf den schon fast erschöpften Kasten; die sich unten ansammelnde relativ starke Lauge fliesst durch *e* oben auf den zweiten Kasten, auch in diesem fällt die relativ stärkste Lauge nach unten und gelangt von da auf den folgenden Kasten und so fort. Da die Kästen ein System kommunizirender Röhren darstellen, so muss die Lauge im letzten Kasten einen ihrem höheren SG. entsprechenden niedrigeren Stand einnehmen und die Ueberlaufröhren müssen von vornherein so tief unter dem oberen Rande der Kästen angebracht sein, dass unter Berücksichtigung der Differenz im SG. im Wasserkasten noch Druck genug gegeben werden kann, um ein Fliessen der Lauge durch das ganze System zu ermöglichen. Von dem letzten Kasten läuft die Lauge durch das Rohr *f* 27 bis 32^0 Bé. stark mit einer T. von 60^0 in demselben Masse ab, wie H_2O zuläuft. In den Röhren *e* und *f* sitzen Ventile, *f* ist nur offen an dem Ablaufkasten; die Röhren *e* sind offen bis auf das eine, welches die Verbindung nach dem Wasserkasten herstellen würde. Ist der erste Kasten ausgelaugt, so lässt man die darauf befindliche ganz dünne Lauge durch *g* ab, wirft die Rückstände aus, beschickt ihn von neuem mit Rohsoda und macht ihn zum letzten Kasten des Systems. Der zweite Kasten in der Reihe wird erster des Systems und bekommt zunächst die aus dem bisher ersten Kasten abgelaufene ganz dünne Lauge, die ihm aus dem Brunnen mittelst einer Pumpe zugeführt wird, dann frisches Wasser, bis auch er ausgelaugt ist; kurz, jeder Kasten kommt nach und nach mit immer schwächerer Lauge in Berührung, und auf den am meisten erschöpften läuft schliesslich reines Wasser. Der Hauptvorzug dieser Laugerei liegt in der Herstellung gleichmässig starker Laugen und darin, dass die Masse während der ganzen Zeit der Auslaugung nicht bewegt zu werden braucht. Die Grösse der Laugenkästen richtet sich nach der Höhe der Produktion. Vier Kästen von 2 : 2 : 2 m verarbeiten täglich die Rohsoda von etwa 6000 kg Sulfat, wenn jeden Tag zwei Kästen gefüllt und entleert werden.

Die von der Laugerei kommenden Laugen sind zu trübe, als dass sie direkt eingedampft werden könnten, sie müssen deshalb erst einige Zeit klären. Dies muss in der Wärme geschehen, da sonst unreine Soda auskryst. würde. Neben dem mechanisch mit fortgeführten Sodarückstand scheidet sich in dem Klärgefäss Schwefeleisen und ein unlösl. Thonerdenatronsilikat aus.

Die Laugen enthalten ausserdem Ferrocyanverbindungen, die beim späteren Glühen zwar zerstört werden, deren Fe-Gehalt aber die fertige Waare gelb färbt. Es ist schon erwähnt, dass man bei der Rohsodaschmelze durch entsprechende Arbeit die Bildung von CN verhindern oder doch verringern kann. Aus den Laugen fällen Newall und Lisson durch ZnO und CO_2 Zinkferrocyanid, das bei der Behandlung mit Natronlauge wieder ZnO und Ferrocyannatrium gibt.

Hurter und Carey haben gefunden, dass die Sodalaugen beim Erhitzen in geschlossenen Gefässen auf 180^0 von Ferrocyan befreit werden und dass dieses zum grössten Theil in Rhodan übergeht, wäh-

rend ein Theil des CN in NH_3 und Ameisensäure zersetzt wird; sie geben dafür folgende Formel:

$$Na_4Fe(CN)_6 + 5Na_2S_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3H_2O = 5NaCNS + 5Na_2SO_3 + NaCHO_2 + NH_3 + 2NaHCO_3 + FeO.$$

Mathieson und Hawliczek (D.R.P. Nr. 40987) wollen das Ferrocyan zerstören, zugleich aber NH_3 als Zersetzungsprodukt gewinnen. Sie lassen Dampf von 300 bis 500° auf die in kleine Stücke zerschlagene Rohsoda direkt wirken; am besten soll man arbeiten bei einer T. von 360 bis 416°, auf welcher die Rohsoda in eisernen Gefässen durch abgehende Feuergase erhalten wird. Die eintretende Reaktion drücken sie durch die Gleichung aus:

$$Na_4Fe(CN)_6 + 10H_2O = 2Na_2CO_3 + 6NH_3 + 4CO + H_2 + Fe.$$

Die Rohsoda soll sich auch nach der Behandlung mit Dampf gut auslaugen lassen und es soll nach Hawliczek geradezu vortheilhaft sein, auf starke Cyanbildung bei der Schmelze zu arbeiten, um grössere Mengen NH_3 nebenher gewinnen zu können.

3. Das Eindampfen und Karbonisiren der Rohlauge. Das Eindampfen der Rohlauge geschieht stets durch das abgehende Feuer der Schmelzöfen; während man aber in Deutschland und Frankreich die zum Eindampfen dienenden Pfannen meist durch Unterfeuer heizt, lässt man in einem grossen Theil der englischen Fabriken das Feuer auf die Oberfläche der Flüss. wirken. Im ersteren Falle werden zwar die sich beim Eindampfen ausscheidenden Salze leicht am Pfannenboden anbrennen und dieser wird deshalb stark in Anspruch genommen, aber die Laugen werden nicht so stark verunreinigt, wie bei der Arbeit mit Oberfeuer.

Pfannen für Oberfeuer. Dieselben sind schmiedeiserne Kästen, die dicht an den Schmelzofen stossen und über deren Rand sich das Ofengewölbe fortsetzt. Die Pfannen haben mehrere Arbeitsöffnungen, die während des Eindampfens durch festgekeilte Platten dicht geschlossen werden. Die den Arbeitsöffnungen benachbarten Ecken der Pfannen sind abgerundet, um das Entleeren derselben zu erleichtern. In die Pfannen wird geklärte Rohlauge gefüllt, welche so weit eingedampft wird, dass der Inhalt der Pfannen einen dicken Brei bildet. Vor jeder Pfanne steht ein Kasten mit Siebboden aus gelochten Blechen. Beim Oeffnen der Pfannenthüren fliesst ein Theil des dünnflüss. Inhalts direkt in den Siebkasten, der dicke Brei wird mit Krücken in denselben gezogen und tropft hier ab. Da während des Ausräumens der Pfanne der Zug im Schmelzofen gehemmt wird, ist es vortheilhaft, zwei Pfannen an einem Ofen anzuordnen und die Feuergase während der Zeit des Entleerens der einen Pfanne über die andere zu leiten. Das Salz kommt entweder direkt nach dem Abtropfen zur Calcination oder es wird vorher durch Dampf im Siebkasten gewaschen. Die Mutterlauge wird entweder der neuen Operation zugefügt oder für sich in einer anderen Pfanne verdampft. In der Mutterlauge, nach ihrer von Schwefeleisen und organischen Substanzen herrührenden Farbe auch Rothlauge genannt, hat sich das Aetznatron stark angereichert; man benutzt deshalb diese Laugen vorzugsweise zur Darstellung von kaustischer Soda. Gelegentlich soggt man, noch ehe der Inhalt der Pfannen dickbreiig geworden, das ausgeschiedene Salz aus und erhält so ein reineres Produkt.

Pfannen mit Unterfeuer. Wie schon erwähnt, haben diese den Nachtheil, dass, abgesehen von der schlechteren Ausnutzung der Wärme, das ausgeschiedene Salz leicht an ihrem Boden festbrennt. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes hat Gamble die Bootpfanne erfun-

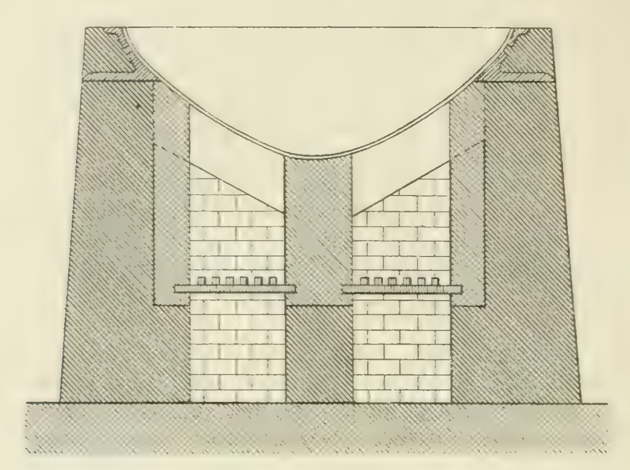


Fig. 77. Bootpfanne.

den, von der Fig. 77 einen Querschnitt zeigt. Die Pfanne ist aus Schmiedeisen oder Gusseisen; sie ist in der Mitte durch eine sich unter der ganzen Pfanne hinziehende Wange gestützt und ruht an beiden

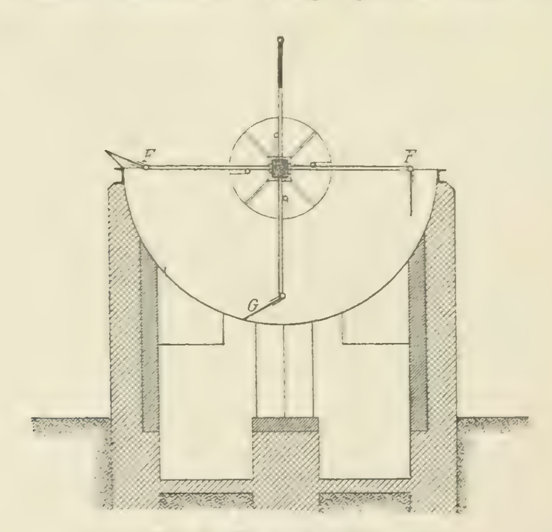


Fig. 78. Thelen'sche Pfanne.

Seiten in Mauerwerk. Das Feuer streicht zu beiden Seiten der Mittelwange dicht unter dem Pfannenboden hin. Das beim Einkochen ausgeschiedene Salz fällt nach dem nicht vom Feuer berührten mittelsten Theil des Bodens und wird von hier ausgesoggt.

Die Thelen'sche Pfanne, die jetzt fast allgemein eingeführt ist, verhindert das Ansetzen des Salzes auf mechanischem Wege und entfernt gleichzeitig kontinuirlich das ausgeschiedene Salz aus der Pfanne. Auf den gusseisernen Kopfplatten (Fig. 78 und 79) der halbrunden Pfanne (Ch. I. 1878. 9) ruht in zwei Lagerstühlen die Welle *W*, welche durch die Schnecke *E* bewegt wird. An den Stangen *F*, welche durch Arme unterstützt und mit der Hauptaxe verbunden sind, befindet sich ein System von freihängenden, schräg stehenden Schaufeln oder Krätzern *G*. Dieselben berühren beim Durchgang durch die Lauge den Boden der Pfanne und bewirken ein Fortschieben des ausgeschiedenen Salzes gegen das Ende hin. Die Krätzer *G* sind in solcher Anzahl angebracht, dass kein Punkt der Pfanne bei jedesmaliger Umdrehung der Welle *W* unberührt bleibt. Sind die Salze am Ende der Pfanne angelangt, so werden sie dort von einer freihängenden Schaufel ohne Boden ausgeschöpft. Die Seitenwände dieser Schaufel sind nach der Rundung der Pfanne geformt, so dass einem seitlichen Entweichen der Salze, welche von der Schaufel gefasst sind, vorgebeugt wird.

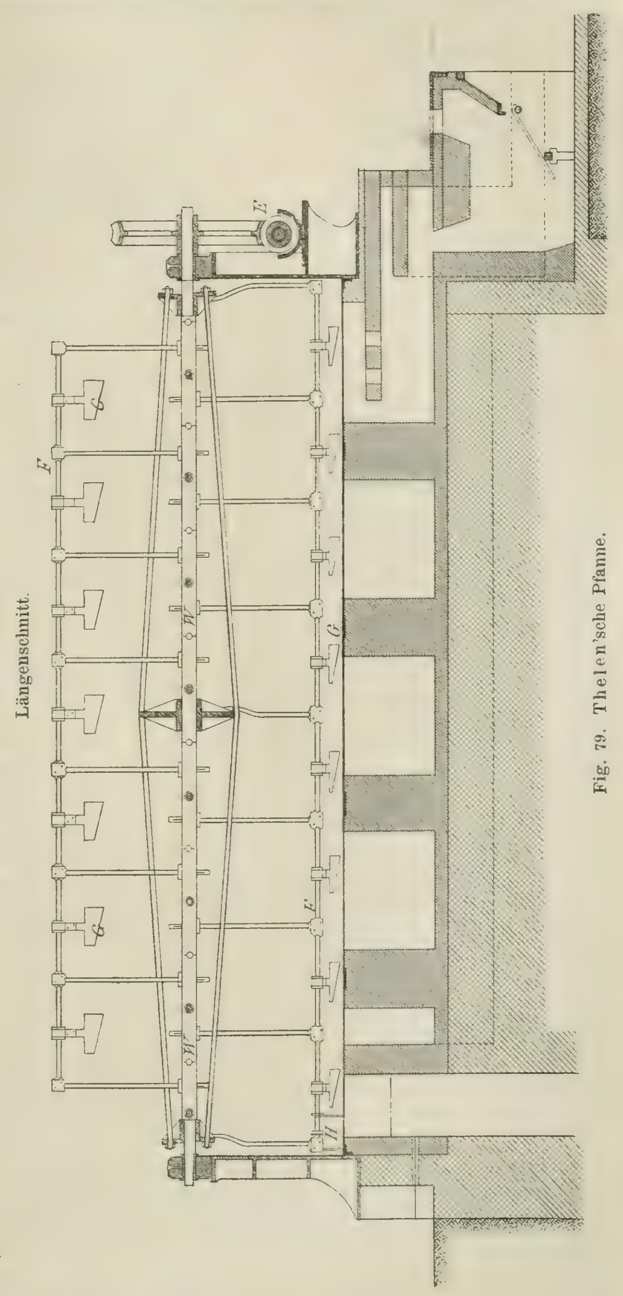


Fig. 79. Thelen'sche Pfanne.

Folgende Tabelle (aus Payens Précis 1877. 1. 468) gibt ein Bild von der Zusammensetzung der nach einander ausgeschiedenen und calcinirten Salze (Nr. 1 bis 5) und der Rothlauge (Nr. 6).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Na_2CO_3	98,20	94,60	77,42	70,61	33,00	1,16
NaOH	0,80	1,60	8,16	14,03	24,50	29,10
Na_2SO_4	0,50	0,80	7,15	8,06	3,30	1,00
NaCl	0,50	10,90	7,10	7,10	33,30	11,07
Eisen, Kieselerde, Thonerde, oxydirbarer Schwefel	—	0,05	0,17	0,21	5,90	1,04
Unlösliches	—	2,05	—	—	—	—
Wasser	—	—	—	—	—	56,63

Der hohe Gehalt an NaOH in der Rothlauge veranlasst deren Verarbeitung auf kaustische Soda. Da, wo aber alle Rohlauge auf Soda verarbeitet werden soll, muss man das NaOH durch Karbonisation in kohlensaures Salz verwandeln. Diese Operation besteht entweder im Calciniren der Rothlauge mit Sägespähnen, wobei aber immer noch einige Prozent NaOH in der fertigen Soda bleiben, oder im Sättigen der Lauge mit CO_2. Letzteres geschieht entweder so, dass man CO_2 durch die Flüss. drückt, oder so, dass man dieselbe über einen Thurm, der mit Koks oder Thonscherben gefüllt ist, fliessen lässt und ihr CO_2 entgegenführt.

Durch die Karbonisation der Laugen wird nicht nur das NaOH, sondern auch ein grosser Theil des Schwefelnatriums in kohlensaures Salz verwandelt. Man wendet die Karbonisation nicht nur für die Rothlaugen, sondern in vielen Fabriken für die gesammten Rohlaugen an. Meist werden Kalkofengase benutzt, vielfach aber auch Verbrennungsgase von Koks.

Lunge (Sodaindustrie 1879. 2. 457) beschreibt eine Anlage, bei der die Feuergase des Schmelzofens, nachdem sie zum Eindampfen der Rohlauge gedient haben, die in die Pfannen fliessende Rohlauge karbonisiren. Die Karbonisation wird so weit getrieben, dass die Lauge Bleipapier nicht mehr färbt. Die Entschwefelung der Laugen wird auch nach Gossage durch Einblasen eines starken Luftstromes oder nach Pauli durch Luft, welche durch ein Körting'sches Gebläse zugeführt wird, unter Mitanwendung von Weldonschlamm bewirkt; in beiden Fällen geht das Sulfid in Sulfat über. Die Anwendung von Metalloxyden für denselben Zweck ist vielfach vorgeschlagen worden, hat aber nie praktische Bedeutung erlangt.

4. Das Calciniren der Soda. Das Calciniren bezweckt die Entwässerung der Sodasalze, zugleich aber auch die Zerstörung des Schwefelnatriums und des Ferrocyannatriums und die Umwandlung des NaOH in Karbonat. Hat man die Rohlaugen karbonisirt, ist also in dem ausgesoggten Sodasalz kein NaOH, so gestaltet sich die Arbeit, die man in einem Flammofen von derselben Form, wie er zur Sodaschmelze benutzt wird, vornimmt, sehr einfach. Enthält aber das Sodasalz NaOH und Schwefelnatrium, so ist beim Erhitzen ein Schmelze

der Massen zu fürchten und die Arbeit am Calcinirofen und die T. desselben müssen so geregelt werden, dass keine Schmelzung, die die Soda unbrauchbar machen würde, eintritt. Meist wird mit Sägespähnen zur Karbonisation calcinirt und man fügt dieselben schon der Rohlauge beim Eindampfen zu, um eine innige Mischung zu erzielen. Das Salz von den Filtern kommt in den hinteren Theil des Ofens und bleibt hier bei mässiger T., bis aller Wasserdampf ausgetrieben und die organische Substanz verkohlt ist, dann wird es in den vorderen Theil des Ofens geschafft. Bei der etwas gesteigerten Hitze wird durch Verbrennung der in der Masse enthaltenen Kohle das NaOH karbonisirt; ein häufiges Durcharbeiten der Masse und die Einhaltung der richtigen T. sind jetzt durchaus nöthig, damit alles NaOH in Karbonat übergeführt wird und die Masse nicht zum Schmelzen kommt. Gleichzeitig wird in dieser Phase das Schwefelnatrium zerstört; es findet sich in der fertigen Soda fast vollständig als Sulfat wieder. Durch Erhitzen bis zur Rothglut wird endlich die Soda fertig gemacht. Die letzten Kohletheilchen verbrennen dabei und Sulfit und Thiosulfat gehen in Sulfat über.

Für jeden Schmelzofen braucht man einen Calcinirofen.

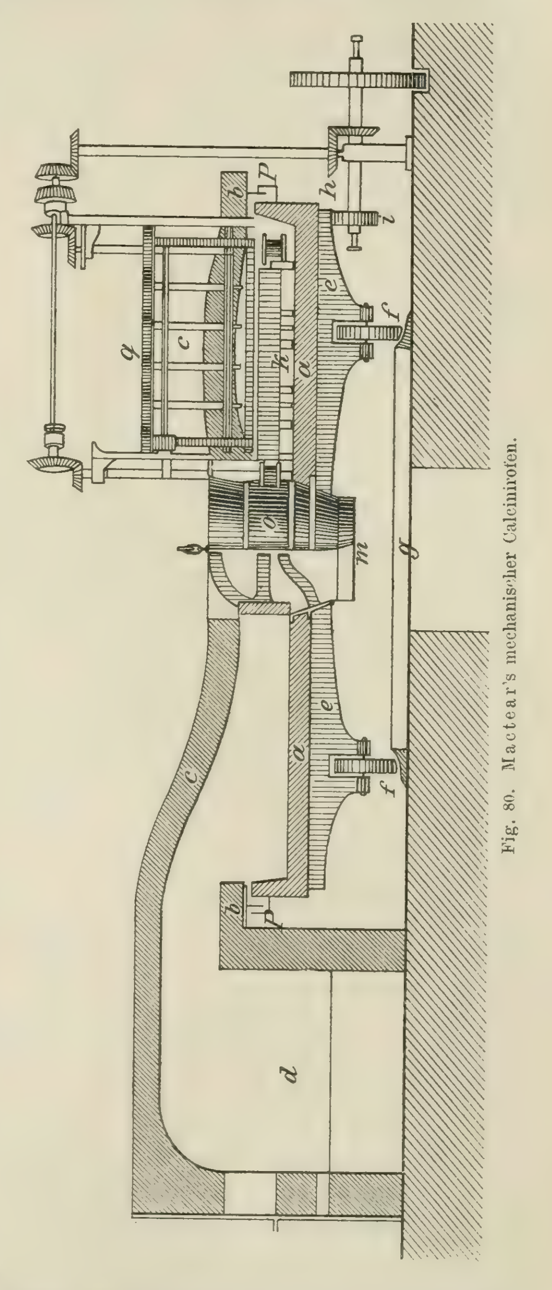


Fig. 80. Mactear's mechanischer Calcinirofen.

M a c t e a r's m e c h a n i s c h e r O f e n (L u n g e, Sodaindustrie 1879. 2. 471). Der Calcinirherd (Fig. 80) ist eine kreisrunde Eisenschale a von 6,09 m Durchmesser, die innen mit Chamottesteinen ausgemauert ist. Auf gemauerten Pfeilern ruhen gusseiserne, der Rundung des Ofens angepasste Platten b, welche das flache Gewölbe c, das

sich über den Ofen spannt, tragen: die Feuergase, die von *d* kommen, verlassen den Ofen an der entgegengesetzten Seite durch zwei Kanäle. Der Herd ruht durch die Rahmen *e* auf den Rädern *f*, welche auf einer kreisrunden Schiene *g* laufen. An der Peripherie des Herdes ist an den Rahmen *e* ein gezahnter Kreis *h* angebracht, in welchen das den Herd in Bewegung setzende Zahnrad *i* eingreift. Die durch eine oder mehrere Oeffnungen im Gewölbe eingetragene Beschickung wird durch die an den senkrechten Wellen *k* befestigten Rührarme durcheinandergearbeitet. Die Wellen werden durch die Zahnräder *q* und zwar abwechselnd in entgegengesetzter Richtung in Umdrehung gesetzt. Ist die Operation beendet, so wird der Herd durch eine Anzahl Schaber durch eine zentrale Oeffnung *m* entleert. Diese Oeffnung ist während der Arbeit durch ein Ventil *o* geschlossen. Da dasselbe hohl ist, so kann die Luft frei hindurch zirkuliren und die Eisentheile sind nicht der raschen Zerstörung ausgesetzt. Zum Abschluss des Feuerraumes gegen die äussere Luft ist am oberen Rand der Ofensohle eine Rinne *P* angebracht, die mit Soda gefüllt wird und in welche eine an den Gewölbeträgern *b* sitzende Rippe eintaucht. Der Ofen liefert wöchentlich 110 t Soda mit 2% Aetznatron oder 90 t mit 0,25% NaOH.

Schüchtermann und Kremer (D.R.P. Nr. 41349) haben einen Sodacalcinirofen konstruirt, der aus einer Reihe mit einander verbundener Halbcylinder besteht, die sämmtlich derart mit Rührwerken versehen sind, dass das aufgegebene Salz der Reihe nach alle passirt und dabei in immer grössere Hitze kommt. Für das Calciniren wird mit Erfolg auch ein Thelen-Apparat aus Gusseisen benutzt.

5. Das Raffiniren der Soda. Die durch das erste Calciniren erhaltene Soda ist meist nicht rein weiss und löst sich nicht klar in Wasser. Zur Reinigung löst man die calcinirte Soda nochmals in Wasser, klärt die Lsg. und fügt, falls dieselbe nicht ganz farblos ist, Chlorkalk zur Zerstörung der humösen Substanzen hinzu. Die Lauge wird dann in derselben Weise wie die Rohlauge eingedampft und durch Glühen von H_2O befreit. Bei dem zweiten Calciniren ist ein Schmelzen nicht zu fürchten, man muss aber sorgfältig jede Verunreinigung vermeiden. Durch das Raffiniren erhöht man die Grädigkeit der Soda nicht, man erhält aber ein von Fe_2O_3, Al_2O_3 und unlösl. Bestandtheilen freies, rein weiss gefärbtes Handelsprodukt.

Theorie der Sodabildung.

Dumas gab zuerst 1830 folgende Erklärung der Sodabildung beim Leblanc-Prozess:

$$2Na_2SO_4 + 3CaCO_3 + 9C = 2Na_2CO_3 + CaO, 2CaS + 10CO.$$

Es sollte neben dem Na_2CO_3 Calciumoxysulfid und CO entstehen. Diese Formel entsprach den thatsächlichen Mischungsverhältnissen der Praxis und die Bildung von Calciumoxysulfid glaubte Dumas annehmen zu müssen, da er das Calciumsulfid für lösl. hielt. Später bewies aber Kopp, dass man auch bei Anwendung von nur 1 Aequivalent $CaCO_3$ auf 1 Aequivalent Na_2SO_4 eine gute Sodaschmelze erhalten könne, was vorher schon von Scheurer-Kestner und Dubrunfaut angenommen worden war und auch durch die Arbeit im Revolver bestätigt wird. Die Existenz des Calciumoxysulfids wurde durch die Arbeiten von

Kynaston und Gossage stark in Zweifel gezogen; Scheurer-Kestner und Pelouze bewiesen, dass Calciumsulfid fast unlösl. sei und dass dieses und nicht Oxysulfid im Sodarückstande sein müsse, da beim längeren Behandeln desselben mit Sodalsg. zwar anfangs etwas NaOH entsteht, dessen Menge sich aber nicht vermehrt, während die Menge des ebenfalls gebildeten Na_2S stetig wächst. Enthielte der Rückstand Oxysulfid, so müssten NaOH und Schwefelnatrium gleichmässig durch Umsetzung mit Na_2CO_3 entstehen. Nach der Dumas'schen Gleichung müsste CO entstehen, aber auch dies ist nicht richtig; vielmehr ist zuerst von Unger nachgewiesen, dass bei der Reaktion in der Hauptsache CO_2 entsteht.

Die nach Scheurer-Kestner jetzt allgemein angenommene Erklärung der Vorgänge im Sodaofen ist folgende. Zunächst wird das Sulfat durch Kohle zu Schwefelnatrium reduzirt unter Bildung von CO_2

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2 \text{ und}$$

das schmelzende Schwefelnatrium tritt sofort mit $CaCO_3$ in Wechselzersetzung: $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$.

Wenn alles Sulfat im Sinne der beiden Gleichungen zersetzt ist und die CO_2-Entwickelung aufhört, steigert sich die T. und der überschüssig zugesetzte $CaCO_3$ zersetzt sich mit noch vorhandener Kohle zu CaO und CO

$$CaCO_3 + C = CaO + 2CO.$$

Diese Reaktion, die also für die eigentliche Sodabildung ohne Bedeutung ist, ist für die Praxis ausserordentlich wichtig, da durch ihren Eintritt — das Auftreten der Flämmchen — die Beendigung der Operation angezeigt wird und da ferner die aus der schon verdickten Schmelze aufsteigenden Bläschen dieselbe poröser und besser auslaugbar machen.

In der Praxis arbeitet man beim Revolver mit nur geringem Kalksteinüberschuss gegenüber der Theorie, aber mit weit mehr Kohle, was darin seine Erklärung findet, dass ein grosser Theil derselben bei der unvollkommenen Mischung der Materialien mit der stets vorhandenen Luft verbrennt, ehe er zur Wirkung kommen kann.

Sodarückstand.

Der nach dem Auslaugen der Rohsoda des Leblanc'schen Verfahrens bleibende grünschwarze Rückstand ist für die Sodafabriken stets ein äusserst unangenehmes Nebenprodukt gewesen, dessen sie sich nicht entledigen konnten und welches durch Verpestung der Luft und des Bodens stete Klagen der Nachbarschaft veranlasste.

Die Zusammensetzung eines in frischem Zustande untersuchten Sodarückstandes fand Lunge (Sodaindustrie 1879. 2. 559) auf Trockensubstanz berechnet:

Natriumkarbonat .	3,95 %	Schwefeleisen .	3,07 %
Calciumsulfid . .	39,42 „	Thonerde . .	0,76 „
Kalkhydrat . . .	9,95 „	Kohle . . .	2,36 „
Calciumkarbonat .	22,64 „	Sand	13,72 „
Calciumsilikat . .	3,19 „		

Beim Lagern an der Luft absorbiren die Rückstände O und CO_2, und dabei kann sich die Hitze derartig steigern, dass der ganze Haufen ins Glühen kommt (Brandt, Z. ang. Ch. **1891**. 258).

Das Schwefelcalcium wird dabei in Sulfhydrat und Thiosulfat und

schliesslich in Sulfat verwandelt; durch Regen werden die lösl. Verbindungen ausgewaschen, zerstören jede Vegetation, vergiften die Brunnen und verpesten die Luft durch den aus ihnen durch die CO_2 der Luft entwickelten H_2S.

Um die Einwirkung der Luft auf die Rückstände möglichst einzuschränken, sorgt man da, wo dieselben nicht gleich verarbeitet werden, dafür, dass sie stets oberflächlich fest geschlagen werden, und bedeckt sie auch wohl in einzelnen Schichten mit Erde. Da aber in diesen Rückständen der grösste Theil des als Sulfat in den Sodaprozess eingeführten S steckt, so ist seit langer Zeit das Bestreben der Sodatechniker darauf gerichtet gewesen, denselben wieder nutzbar zu machen.

Praktisch ausgeführt sind die Verfahren von Schaffner und Mond, so lange der Preis der HCl noch ein niedriger war und die Kondensationseinrichtungen für HCl noch so wenig vollkommen waren, dass ein grosser Theil derselben nur als dünne, aber für die S-Regeneration brauchbare Säure gewonnen werden konnte. Das Verfahren von P. W. Hofmann wird nur in der Fabrik in Dieuze (Lothringen) ausgeführt; seiner weiteren Verbreitung ist hauptsächlich die Einführung der Weldon'schen Braunsteinregenerirung hinderlich gewesen. Das Verfahren von Schaffner und Helbig, welches die Verwendung von HCl umging und ausserdem die Wiedergewinnung des Kalks der Rückstände als Karbonat gestattete, schien zunächst den weitgehendsten Ansprüchen zu genügen, ist aber inzwischen von dem Verfahren von Chance überflügelt, welches nach den Angaben des Erfinders nur ein Drittel der Kosten für die gleiche Menge ausgebrachten S verursacht. Der allgemeinen Einführung des letzteren stehen noch die hohen Einrichtungskosten entgegen, welche nur von ganz grossen Fabriken getragen werden können. In England, wo der Chance-Claus-Prozess festen Fuss gefasst hat, wird nach dem amtlichen Bericht über die Alkaliwerke über Belästigung durch in die Luft entweichenden H_2S geklagt.

Das Verfahren von Miller und Opl ist auf der Rhenania in Stolberg in grösserem Massstabe durchprobirt worden, seine Einführung verbot sich aber des zu grossen Kohlenaufwandes wegen.

1. Verfahren von Schaffner. Die aus der Sodalaugerei kommenden Rückstände werden auf Haufen gestürzt und bleiben etwa drei Wochen sich selbst überlassen. Zuerst findet nach Divers im Wesentlichen eine Hydratation statt: $CaS + H_2O = CaSH.OH$.

Der entstandene Körper zersetzt sich mit H_2O in $Ca(OH)_2$ und H_2S und dieser bildet zum Theil mit Schwefelcalcium Sulfhydrat, zum Theil wird er von der Luft oxydirt und gibt durch S-Abscheidung zur Bildung von Polysulfid und Thiosulfat Veranlassung:

$$3Ca(OH)_2 + 12S = CaS_2O_3 + 2CaS_5 + 3H_2O.$$

Früher nahm man die Oxydation einfacher an:

$$2CaS + O = CaO + CaS_2 \text{ und } CaS_2 + 3O = CaS_2O_3,$$

indessen bildet sich in den Rückständen kein Bisulfid, sondern Tetra- und Pentasulfid.

Nach Stahlschmidt finden sich im wässerigen Auszug der oxydirten Rückstände: CaS_5; $4CaO, CaS_4 + 18H_2O$; $CaSO_4$; $CaSO_3$; $Na_2S_2O_3$; NaSH; $Ca(SH)_2$ und S.

Wann der Haufen „reif", d. h. für die weitere Verarbeitung geeignet ist, erkennt man praktisch an der grüngelben Farbe des Inneren. Die Masse wird dann aufgehackt, die grösseren Stücke werden zerschlagen und der Oxydation der Luft noch 24 Stunden überlassen. Der Haufen ist so gelagert, dass die durch das Regenwasser entstehende gelbe Lauge in ein Sammelbassin fliesst und von da nach der Laugerei für die oxydirten Rückstände gepumpt werden kann. Die oxydirten Rückstände werden in einer systematischen Laugerei derselben Form, wie sie für die Rohsoda gebraucht wird, ausgelaugt, so dass das H_2O auf den schon fast von allen lösl. Bestandtheilen befreiten Kasten fliesst und von dem mit neuen Rückständen beschickten Kasten stets starke Lauge abläuft. Der ausgelaugte Rückstand wurde anfangs ausgeworfen und in neben den Laugekästen befindlichen Gruben einer erneuten Einwirkung der Luft unterworfen. Wenn auch die Einwirkung jetzt rascher vor sich geht, als bei der ersten Oxydation im freiliegenden Haufen, so bedingt die nochmalige Bewegung der Massen so viel Arbeit und Kosten, dass Schaffner dieselbe aufgab und die zweite Oxydation direkt in den Laugekästen vornahm. Zu dem Zwecke sind dieselben mit Röhren versehen, durch welche Luft oder warme Feuergase unter die Siebböden gedrückt werden. Die CO_2 fördert den Lösungsprozess, da sie Veranlassung zur Bildung von Sulfhydrat gibt:

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S \text{ und}$$
$$CaS + H_2S = Ca(SH)_2.$$

Nach 8- bis 10stündigem Einblasen von Luft ist die Oxydation beendet, man laugt wieder aus und wiederholt den Prozess des Oxydirens und Auslaugens überhaupt 3 bis 10mal. Die schliesslich bleibenden Rückstände sind nun zwar unschädlich, da sie hauptsächlich aus $CaCO_3$ und $CaSO_4$ neben Sand, Thon und Kohle bestehen, aber sie sind auch kaum anders verwendbar — trotz vieler gemachter Vorschläge — als zu Auffüllungen.

Die Fällung des S aus den gelben Laugen bewirkt Schaffner in zwei mit einander verbundenen Kesseln durch HCl. Der Apparat ist nicht mehr in Gebrauch, er soll deshalb nur soweit als es zur Erklärung des sehr sinnreichen Prinzips erforderlich ist, beschrieben werden. Nehmen wir an, die gelbe, lösl. Calciumsulfide neben Thiosulfat enthaltende Lauge sei im ersten Kessel zunächst durch Einleiten von SO_2 entfärbt und in eine Lsg. von Thiosulfat verwandelt worden: $2CaSx + 3SO_2 = 2CaS_2O_3 + (2x-1)S$. In diese Flüss. bringt man nun die zur Zersetzung des Thiosulfats nöthige Menge HCl und erh. schliesslich durch Dampf zur völligen Austreibung der SO_2:

$$CaS_2O_3 + 2HCl = CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O.$$

Der zweite Kessel ist nun mit dem ersten derartig durch Rohrleitungen verbunden, dass die aus einem der Kessel entwickelte SO_2 stets durch die Flüss. des anderen durchgedrückt werden muss. Es wird also immer erst der Inhalt des zweiten Kessels in Thiosulfat verwandelt, ehe er als erster der Behandlung mit HCl unterworfen wird. Die Zusammensetzung der gelben Laugen, die sich nach der Intensität der Oxydation richtet, muss so gehalten werden, dass die beiden Umsetzungen ohne S-Verlust vor sich gehen; es müssen auf 1 Aequivalent Thiosulfat 2 Aequivalente Polysulfid vorhanden sein.

$$2CaSx + CaS_2O_3 + 3SO_2 = 3CaS_2O_3 + (2x-1)S.$$
$$3CaS_2O_3 + 6HCl = 3CaCl_2 + 3SO_2 + 3S + 3H_2O.$$

Der aus dem ersten Kessel abgelassene Inhalt fliesst auf Filter; der S bleibt zurück und wird mit H_2O gewaschen. Er enthält aber Gyps und wird von diesem durch Schmelzen unter H_2O getrennt; um die Schmelz-T. des S zu erreichen, ist ein Druck von 1,5 Atm. nöthig. In dem schmiedeisernen Cylinder (Fig. 81, Lunge, Sodaindustrie **1879**. 2, 588) *A* liegt der gusseiserne *B* so, dass er an den Deckeln des ersteren angeschraubt ist. Er wird durch das Mannloch *M* mit dem S von den Filtern und etwas Kalkmilch beschickt. In den ringförmigen Raum zwischen den beiden Cylindern strömt der Dampf an der tiefsten Stelle ein und durch *C* auch in das Innere des gusseisernen Cylinders, in welchem durch ein Rührwerk der Brei aufgerührt und die Hitze gleichmässig vertheilt wird. Die Zugabe von Kalk geschieht einmal zur

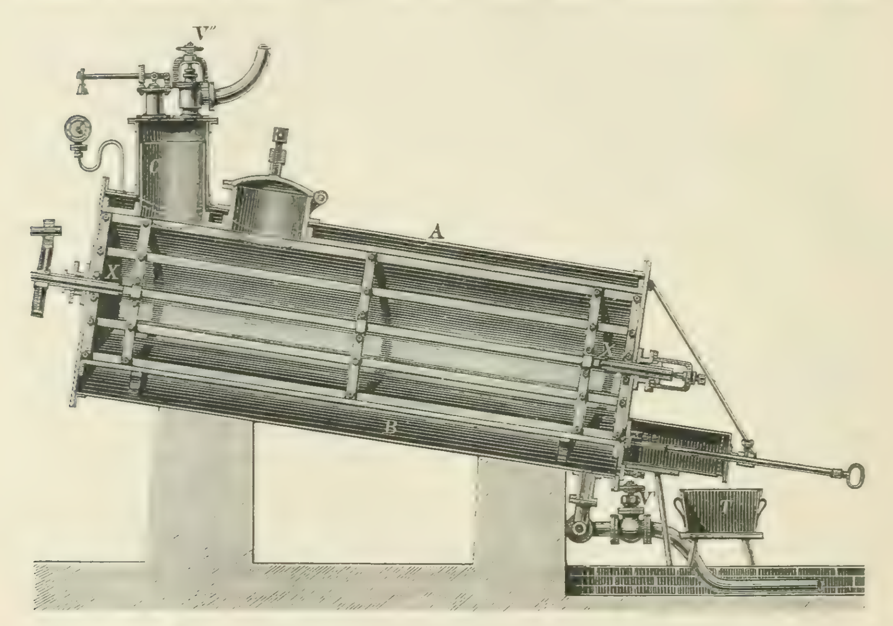


Fig. 81. Schaffner's Kessel für Umschmelzung von Schwefel.

Neutralisation etwa vorhandener freier Säure, andererseits aber auch zur Reinigung des S von As durch Bildung von Calciumsulfarseniat. Der ganze Apparat ist geneigt gegen die Horizontale aufgestellt, damit sich der geschmolzene S an der tiefsten Stelle sammeln und durch *S* in das Gefäss *T* entleert werden kann. *V'* dient zum Ablassen des Kondensationswassers, *V''* zum Ablassen des Dampfes am Ende der Operation. *X* ist eine gusseiserne Schutzhülle für die Welle.

Der erhaltene S hat meist dunklere Farbe und unangenehmen Geruch (Wasserstoffpersulfid). Durch nochmaliges Einschmelzen und Einblasen eines Luftstromes hat Schaffner beide Uebelstände gehoben.

2. Verfahren von Mond. Dasselbe unterscheidet sich prinzipiell wenig von dem vorigen, und Kombinationen beider Verfahren sind in den meisten Fabriken in Gebrauch gewesen. Mond verzichtet darauf, die erste Oxydation durch längeres Lagern der Rückstände herbeizu-

führen, trotzdem bei dem früher beschriebenen Verfahren auf diese Weise zwei Drittel des gesammten S in lösl. Form gebracht werden. Der Gedanke, den Transport der Massen ganz zu vermeiden, veranlasste Mond zunächst, die Oxydation direkt in der Sodalaugerei, die natürlich entsprechend vergrössert werden musste, vorzunehmen. Da aber durch nicht sorgfältig genug entfernte S-Laugen die Rohsodalaugen verschlechtert wurden, ist er später davon abgekommen und zur getrennten Laugerei übergegangen. Unter die Siebböden der Laugekästen wird Luft geblasen, die trockene Masse erh. sich bis auf 90^0, stösst Dämpfe aus und es zeigen sich erst grünliche, dann gelbe Flecken, bis allmählich die ganze Oberfläche davon bedeckt ist. Die Oxydation ist in 14 bis 16 Stunden beendet, die Kästen werden dann gelaugt und müssen noch 3 bis 6 Mal oxydirt und gelaugt werden (Auslaugen mit heissem H_2O beschleunigt die nachfolgende Oxydation), ehe der Rückstand erschöpft die Fabrik verlässt.

Auch hier soll das Verhältniss von Polysulfiden zu Thiosulfat 2:1 sein und man richtet die Stärke des Luftstromes dementsprechend ein.

Statt des Doppelkesselapparates von Schaffner bediente sich Mond einer einfachen Holzbütte zur Ausfällung des S. Dieselbe ist mit hölzernem Rührwerk versehen und hat einen Abzug für etwa entwickelte Gase. Die Bütte bleibt zu etwa einem Drittel bis Viertel mit Lauge von der letzten Operation gefüllt, die durch direkte Dampfeinführung auf 60^0 gehalten wird. In diese Lauge treten unterhalb des Niveaus derselben gleichzeitig HCl und S-Lauge, deren Zulauf so geregelt wird, dass stets ein wenig HCl im Ueberschuss bleibt. Die T. soll stets auf etwa 60^0 bleiben; darüber soll man nicht gehen, weil sich sonst mehr Gyps bildet, unter 40^0 aber darf man nicht kommen, weil sonst der S schwer filtrirbar wird. Man arbeitet so lange, bis die Bütte voll ist, und lässt dann zwei Drittel bis drei Viertel des Inhalts auf die Filter oder man versieht die Bütte mit einem Ueberlauf, so dass fortwährend so viel abläuft wie eintritt. Der S wird filtr. und gewaschen und sollte nach Mond's ursprünglicher Vorschrift einfach eingeschmolzen werden, um verkaufsfähig zu sein. In den Fabriken, in denen das Verfahren eingerichtet war, musste der S, wie vorher beschrieben, durch Umschmelzen unter H_2O gereinigt werden.

3. Verfahren von P. W. Hofmann. Dasselbe bezweckt die gleichzeitige Unschädlichmachung zweier lästiger Nebenprodukte, der Sodarückstände und der sauren Manganbrühen, bedingt aber in Folge dessen eine grosse Komplikation des Arbeitsganges.

Die sauren Manganlaugen laufen zusammen mit gelber Lauge von den Sodarückständen in ein Bassin zur Neutralisation. Die Rolle der HCl bei der Mond'schen S-Fällung wird hier von der Manganlauge übernommen, resp. von der in dieser enthaltenen freien Säure, dem Cl und dem Eisenchlorid derselben. Man sorgt dafür, dass die neutralisirte Lauge stets etwas sauer von freier SO_2 ist, und erkennt den richtigen Punkt der Neutralisation daran, dass der ausgefällte S eben anfängt, sich grau zu färben, weil dann sämmtliches Fe zu $FeCl_2$ reduzirt ist und eben eine Ausfällung von Schwefeleisen beginnt. Der ausgeschiedene S wird filtr., gewaschen und unter H_2O umgeschmolzen. Die neutralisirte Manganlauge wird in grosse Bassins gebracht, in denen sie unter fort-

währendem Umrühren so lange mit festem Sodarückstand in Berührung bleibt, bis sämmtliches Fe aus der Lsg. ausgefällt ist, bis also eine Probe derselben einen rein fleischfarbenen Niederschlag mit gelber Lauge gibt. Die Lauge fliesst in Klärbassins ab; der Rückstand, der mit Schwefeleisen beladen und mit Manganlauge durchtränkt ist, wird mit dem Rest der Tagesproduktion an Sodarückstand gemischt und in grossen Haufen der Luftoxydation überlassen. Die Oxydation dauert hier nur 6 bis 7 Tage, da die Gegenwart der S-Verbindungen von Fe und Mn beschleunigend einwirkt, offenbar indem dieselben sich zunächst in Sulfate umsetzen, diese dann auf das Schwefelcalcium wirken und Sulfide regeneriren, die sich leicht wieder oxydiren und so fort. Die oxydirten Rückstände werden systematisch ausgelaugt, dann noch ein- oder zweimal die Oxydation im Haufen und die Laugerei wiederholt und schliesslich werden die Rückstände aus der Fabrik entfernt.

Die zuerst gewonnenen gelben Laugen dienen zur Ausfällung des Mn aus den gereinigten Mn-Laugen, deshalb müssen sie möglichst frei von Thiosulfat sein. Da sich solche Lauge im Fabrikbetrieb kaum erhalten lässt, geht mit der Mutterlauge von der Fällung ein Theil des S verloren. Der Niederschlag von Schwefelmangan (55 %), S (40 %) und Manganoxyd (5 %) wird der Luft ausgesetzt und zersetzt sich hier in ähnlicher Weise wie das Schwefeleisen der Gasreinigungsmasse, nämlich so, dass schliesslich Mn_2O_3 und freier S zurückbleiben. Das erhaltene Material mit 50 % S lässt sich gut im Kiesofen abbrennen, es werden etwa 80 % S nutzbar gemacht, während der Rest als schwefelsaures Mangan zurückbleibt. Nach Rosenstiehl soll der Rückstand mit Salpeter in denselben Oefen erh. werden und auf diese Weise Mangansuperoxyd für die Cl-Darstellung regenerirt werden.

4. Verfahren von Schaffner und Helbig. Während die bisher beschriebenen Verfahren eine Wiedergewinnung von nur etwa 50 % des in den Rückständen enthaltenen S gestatten und der Rest sich in den nun unschädlichen Rückständen als Sulfit und Sulfat wiederfindet, bezweckt das Verfahren von Schaffner und Helbig die Wiedergewinnung des gesammten S, ausserdem die Nutzbarmachung des Kalks und die Herabminderung der schliesslich bleibenden Rückstände auf ein Fünftel der früheren Menge. Das Verfahren basirt auf der direkten Darstellung von H_2S aus den Rückständen und der Umsetzung desselben durch SO_2 in S. Zur Darstellung von H_2S benutzen Schaffner und Helbig die Zersetzung des Schwefelcalciums durch Chlormagnesium: $CaS + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + MgO + H_2S$.

In einem vollständig geschlossenen, mit Rührwerk versehenen eisernen Cylinder befindet sich Chlormagnesiumlauge von wenigstens 24° Bé., in dieselbe wird der Sodarückstand nach und nach durch eine Schnecke eingetragen und die Masse durch eine in dem Gefäss liegende Dampfschlange auf die nöthige T. erh. Da die Entwickelung von H_2S nicht gleichmässig ist, werden mehrere solcher Apparate zu einem System vereinigt. Nach Austreibung des H_2S wird der Inhalt des Gefässes über ein Sieb entleert, welches die gröberen Theile des Sodarückstandes zurückhält, während die in feiner Form ausgefallene MgO mit dem $CaCl_2$ in einer Reihe anderer Gefässe nach genügender Abkühlung mit CO_2 behandelt wird. Dadurch entsteht $CaCO_3$ und $MgCl_2$

wird regenerirt und dient von Neuem zur Zersetzung von Sodarückstand: $MgO + CaCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + MgCl_2$.

In dem $MgCl_2$ reichert sich zwar das Natron der Sodarückstände als NaCl an, doch kann dasselbe nach gelegentlichem Eindampfen der Laugen durch Krystallisation entfernt werden, so dass nur die geringe Menge des mechanisch verlorenen $MgCl_2$ neu in den Prozess eingeführt werden muss. Der $CaCO_3$ wird auf Filtern oder in Filterpressen ausgewaschen und dient nach Chance vier bis fünf Mal zur Sodaschmelze, ehe er wegen der Anhäufung von Verunreinigung entfernt werden muss; er muss aber für die Schmelzoperation mit Glaubersalzlauge durchtränkt werden, weil sonst zu viel verstäuben würde.

Das H_2S-Gas trifft in einem Thurm, über den Chlorcalciumlauge rieselt, mit SO_2 zusammen, es scheidet sich S aus: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$.

Leitet man H_2S und SO_2 in dem durch die Formel angegebenen Verhältniss in H_2O, so fällt zwar S aus, derselbe ist aber ausserordentlich fein vertheilt, so dass seine Filtration unmöglich wird, und ausserdem entspricht seine Menge nicht der Theorie, weil sich auf diese Weise auch noch Polythionsäuren bilden. Schaffner und Helbig haben zuerst die Beobachtung gemacht, dass beim Einleiten beider Gase in Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlauge der S körnig ausfällt und die Bildung der Polythionsäuren vermieden wird. Die für den Prozess nöthige SO_2 wird irgend einem Kiesbrenner entnommen oder durch Verbrennung eines Theiles des H_2S erzeugt. Da dieser rein und unverd. ist, so brennt er leicht und Explosionen sind nicht zu fürchten. Die von dem Thurm ablaufende Flüss. fliesst in Behälter, in denen sich der S absetzt; die Chlorcalciumlauge wird zur Speisung des Thurmes wieder auf diesen gepumpt, der S wird auf Filter gebracht, ausgewaschen und dann unter H_2O umgeschmolzen.

Wegen der Giftigkeit des H_2S ist dafür Sorge getragen, dass in keinem Theil des Apparates Druck entstehen und Gase entweichen können; die Gase werden vielmehr abgesaugt und in dem Zersetzungsthurm wird stets mit überschüssiger SO_2 gearbeitet.

5. Verfahren von Miller und Opl. Durch Behandeln der aufgeschlämmten Sodarückstände mit H_2S erhält man Calciumsulfhydratlsgn., die sich beim Eindampfen oder beim Einleiten von Dampf in H_2S und CaO zersetzen: $Ca(SH)_2 + H_2O = CaO + 2H_2S$.

Die Reaktion geht nicht vollständig vor sich; sie wird um so unvollständiger, je dünner die Laugen werden. Mit einem Dampfstrom wird eine bessere Zersetzung erreicht, als durch blosses Erhitzen, weil der Dampf als inertes Gas wirkt und den H_2S aus der Flüss. mit fortreisst. Der gewonnene Kalk hat sich in der Sodaindustrie nicht verwerthen lassen. Das Verfahren ist nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen (Ch. Ind. **1889.** 431; **1890.** 25).

6. Verfahren von Chance. Schon 1837 hatte Gossage ein Patent genommen auf Darstellung von H_2S aus Sodarückständen durch Behandlung derselben mit CO_2; der H_2S sollte verbrannt werden und die SO_2 zur H_2SO_4-Fabrikation dienen. Trotzdem Gossage so sehr von der Durchführbarkeit seiner Idee durchdrungen war, dass er ihr fast

sein ganzes Vermögen opferte, glückte ihm die Verwirklichung nicht. Fast fünfzig Jahre später gelang es Chance, dem Gedanken praktische Form zu geben. Sein Verfahren bezweckt vor Allem, ein gleichmässig starkes H_2S-Gas herzustellen und dieses nach dem Verfahren von Claus mit nur so viel Luft zu verbrennen, dass sich S und H_2O bilden: $H_2S + O = H_2O + S$.

Die Ausführung des Verfahrens (Soc. Ch. Ind. **1888.** 162; Ch. Ind. **1888.** 288) bedingt möglichst hochprozentige Kalkofengase, die frei von O sein müssen, da sonst S durch Oxydation verloren geht. Die Behandlung der vorher gesiebten und so mechanisch von nicht zersetztem Kalkstein, Kohlenklein etc. befreiten Sodarückstände mit CO_2 wird in cylindrischen Gefässen *t* (Fig. 82) von 4,5 m Höhe und 1,8 m Durchmesser (zweckmässig 7) vorgenommen, welche mit Röhren, Hähnen und Verbindungsstücken versehen sind, so dass der Gasstrom in jeder beliebigen Richtung

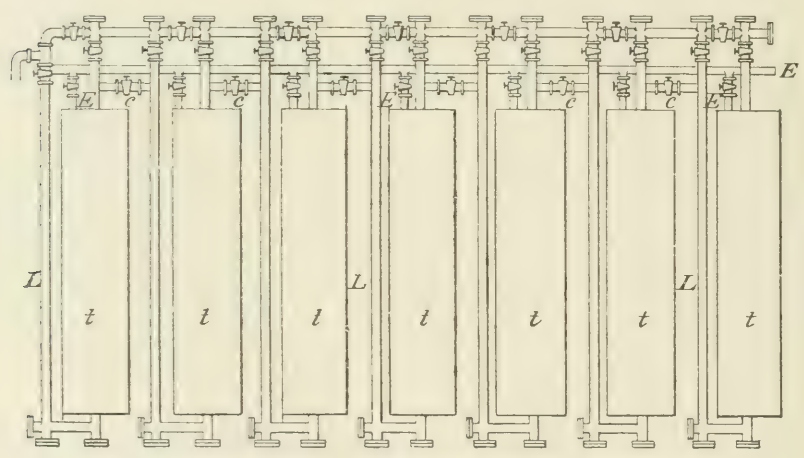


Fig. 82. Apparat von Chance zur Entschwefelung der Sodarückstände.

geleitet werden kann. Die Röhren *L* dienen zum Einleiten der CO_2, die Röhren *C* zum Verbinden der einzelnen Cylinder, während durch die Röhren *E* die Gase austreten. Bei der Einwirkung der CO_2 auf CaS entsteht bei Gegenwart von H_2S zunächst Calciumsulfhydrat: $2CaS + H_2O + CO_2 = Ca(SH)_2 + CaCO_3$, welches erst durch weitere Zufuhr von CO_2 in Karbonat und H_2S zerlegt wird: $Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S$.

Die in den ersten Cylinder tretenden Kalkofengase bilden also zunächst Calciumsulfhydrat und der N der Gase entweicht aus dem Apparat; entwickelt sich durch die weitere Einwirkung der CO_2 im ersten Cylinder H_2S, so wird zunächst auch dieser in den nächsten Cylindern zur Absorption kommen: $CaS + H_2S = Ca(SH)_2$, so dass die aus den Cylindern heraustretenden Gase eine Zeit lang weder CO_2 noch H_2S enthalten; man lässt dieselben in die äussere Luft entweichen, nachdem sie zur Sicherheit einen Fe_2O_3 und Kalk anhaltenden Reiniger passirt haben. Auf diese Weise ist es Chance gelungen, eine beträchtliche Menge indifferenter, nur verdünnend wirkender Gase zu entfernen. Beobachtet man am letzten Gefäss, dass die Gase sich entzünden lassen,

so wird die Ableitung nach der Luft geschlossen und der vorletzte Cylinder, in dem die Gase also noch stärker sind, mit der Leitung nach dem Gasometer verbunden. Dorthin gehen die Gase, so lange sie noch stark genug sind (in dem von Chance beschriebenen Apparat 13 Stdn. hindurch, während die dünnen Gase während 5 Stdn. abgeleitet werden). Ist dies nicht mehr der Fall, so wird wieder die Verbindung mit der Luft durch den Reiniger hergestellt. Inzwischen ist der Rückstand in dem ersten Gefäss entschwefelt und zwar meist so vollständig, dass die filtr. Lsg. Pb-Lsg. kaum noch bräunt. Der Cylinder wird entleert und neu beschickt und der Gasstrom so geleitet, dass der frisch gefüllte Cylinder der letzte der Reihe wird. Der filtr. $CaCO_3$ enthält 2,5 bis 3 % $NaHCO_3$ und wird vortheilhaft für die Sodaschmelze benutzt; er enthält etwa 86 % $CaCO_3$ und nur 0,4 % $CaSO_4$ gegen 75 und 4 % beim Schaffner-Helbig'schen Verfahren. Die beschriebene Anlage genügt zur Zersetzung der Rückstände von einer wöchentlichen Verarbeitung von 300 t Sulfat.

Der von Chance benutzte Gasometer hat 15 m Durchmesser und 4,2 m Höhe, als Sperrflüss. dient eine Schicht von hochsiedendem Steinkohlentheeröl. Das aus dem Gasometer entnommene Gas schwankte innerhalb von vier Tagen nur zwischen 32,3 und 34 % H_2S. Das Gas lässt sich leicht zu SO_2 verbrennen und auf H_2SO_4 verarbeiten, dabei wurden 98 bis 99 % H_2S als H_2SO_4 gewonnen oder 90 % des in den Sodarückständen überhaupt enthaltenen S nutzbar gemacht.

Zur Gewinnung von S aus dem H_2S benutzt Chance den Claus-Ofen. H_2S wird mit Luft genau in dem Verhältniss von 2 Vol. H_2S auf 1 Vol. O gemischt; das Gasgemenge tritt durch eine Röhre unter den durchbrochenen Rost eines kreisrunden, mit feuerfesten Steinen gefütterten Ofens (Fig. 83). In diesem liegt auf einer Lage von

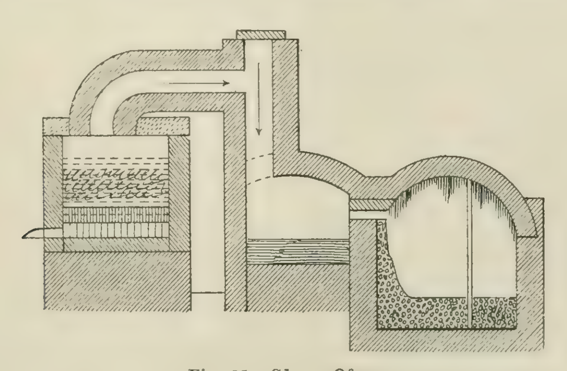


Fig. 83. Claus-Ofen.

Ziegelbrocken eine Schicht Fe_2O_3, die zur dunklen Rothglut erh. ist. Die Gase durchstreichen diese Schicht und durch die eintretende Reaktion $H_2S + O = H_2O + S$ wird so viel Wärme entwickelt, dass das Fe_2O_3 ohne weitere Wärmezufuhr glühend bleibt und in diesem Zustand die fortgesetzte Verbrennung des H_2S zu S und Wasserdampf vermittelt, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. S- und Wasserdampf gelangen zunächst in eine kleine Kammer aus Ziegelsteinen und dann in eine zweite grössere aus demselben Material. Die erste Kammer wird bald

so heiss, dass der sublimirende S schmilzt und vom Boden abgelassen werden kann. Eine beträchtliche Menge S gelangt jedoch in Dampfform in die grössere Kammer und schlägt sich im vorderen Theile derselben als Schwefelblumen nieder, während sich im hinteren Theil derselben H_2O kondensirt. Hauptbedingung für das Verfahren ist eine gleichbleibende Stärke des H_2S, denn nur dadurch ist die stets richtige Luftmischung zu erreichen. Ueberwiegt in dem Gasgemenge H_2S, so wird derselbe unverändert entweichen; überwiegt die Luft, so wird ein Theil des H_2S zu SO_2 verbrennen und entweichen. In beiden Fällen entstehen unangenehme Belästigungen der Nachbarschaft.

Die Anlagekosten für die Verarbeitung der Rückstände einer Fabrik, die 1000 t Salz in der Woche zersetzt, betragen nach Hasenclever 1 Million Mark. Die Kosten des S stellen sich nach Brock auf etwa 8 Mark für die Tonne. Die Patentgebühr beträgt 1,8 Mark für 1 t des verarbeiteten Sulfats. Auf 100 kg S betragen die Kosten für Kohlen 0,38 Mark in England. Es ist wahrscheinlich, dass bei allgemeiner Einrichtung des Chance-Verfahrens die S-Produktion so bedeutend werden würde, dass der Absatz nicht vorhanden wäre und dass in Folge dessen der Preis auf die Produktionskosten fallen müsste.

Krystallsoda.

Für die Darstellung der Krystallsoda dient meist fertige calcinirte Soda. Das zum Lösen verwendete Salz muss frei von Na_2S und von $NaHCO_3$ sein und darf nur wenig NaOH enthalten. Bei der Verwendung von Ammoniaksoda setzt man derselben etwa 2,5 % calcinirtes Glaubersalz zur Erzielung grosser, harter Kryst. hinzu und zersetzt etwa vorhandenes NaOH durch Zugabe von etwas Kalkmilch. Die Lsg. der Soda wird 30 bis 34° Bé. stark gemacht, etwa vorhandenes Eisenoxydul und organische Substanz werden durch Chlorkalk zerstört. Die ganz klare Lsg. wird in die Krystallisirgefässe abgelassen. Diese sind entweder ganz grosse gusseiserne oder schmiedeiserne Gefässe oder gusseiserne Töpfe von nur 40 bis 50 cm Durchmesser und 20 cm Höhe.

In die grossen Gefässe werden Streifen von Bandeisen horizontal oder senkrecht eingelegt. Nach 8 bis 14 Tagen ist der Kasten kalt, die Mutterlauge wird abgezogen, die Kryst., die sich an die Streifen angesetzt haben, sind die schönsten und lassen sich leicht abklopfen, die Kryst., die sich an die Seitenwandungen und den Boden des Kastens gesetzt haben, müssen mit dem Meissel losgeschlagen werden.

Die kleinen Töpfe kühlen sehr rasch, in 1 bis 2 Tagen, aus; so weit der Inhalt flüss. ist, wird er ausgegossen und der Topf wenige Minuten lang in warmes H_2O gesetzt; der Inhalt lässt sich dann leicht auf eine Tropfbühne auskippen. Nach dem Zerschlagen werden die Kryst. auf Horden ausgebreitet und so lange bei einer 20° nicht überschreitenden T. getrocknet, bis die Spitzen der Kryst. zu verwittern beginnen.

Arbeitet man mit Ammoniaksoda, so sind die Mutterlaugen sehr lange zu gebrauchen; bei der Arbeit mit Leblanc-Soda müssen dieselben bald ausgeschaltet und für minderwerthige Soda calcinirt werden.

Eigenschaften. Na_2CO_3; MG. 106; mit 58,49 % Na_2O und 41,51 % CO_2; $Na_2CO_3 + 10 H_2O$; MG. 286; mit 21,68 % Na_2O, 15,39 % CO_2 und 62,93 % H_2O.

Das wasserfreie Na_2CO_3 schmilzt bei mässiger Glühhitze (bei 1098° nach V. Meyer), es verliert dabei etwas CO_2 (nach Hefelmann bei Rothglut 3,22%); Wasserdampf treibt aus der schmelzenden Soda CO_2 aus. Durch Glühen mit Kohle in Weissglut entsteht Na; S wirkt schon bei 275° unter Bildung von Natriumsulfid und Thiosulfat. Aus wässerigen Lsgn. kryst. im Allgemeinen das zehnfach gewässerte Salz $Na_2CO_3 + 10H_2O$ in grossen, farblosen, monoklinen Kryst. An der Luft verwittern die Kryst. sehr schnell, indem sie undurchsichtig werden und schliesslich zu einem weissen Pulver von einfach gewässertem Salz zerfallen. Bei 34° schmilzt es in seinem Krystallwasser unter Ausscheidung von $Na_2CO_3 + H_2O$. Aus der Lsg. kryst. bei Luftabschluss $Na_2CO_3 + 7H_2O$. Es löst sich in H_2O unter Wärmeabsorption; bei 34° liegt das Maximum der Löslichkeit. Nach Löwel lösen 100 Thle. H_2O bei

0°	10°	15°	20°	25°	30°	38°	104°	
6,97	12,06	16,20	21,71	28,50	37,24	51,67	45,47	Thle. Na_2CO_3
21,33	40,94	63,20	92,82	149,13	273,64	1142,17	539,63	$Na_2CO_3 + 10H_2O$.

Der Sied. der ges. Lsg. ist 105°.

Spezifische Gewichte der Lösungen von kohlensaurem Natron nach Lunge (Taschenbuch für Sodafabrikation **1892**. 178).

SG. bei 15°	Grade Bé.	Gewichts-Prozente		SG. bei 30°	Grade Bé.	Gewichts-Prozente	
		Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + 10H_2O$			Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + 10H_2O$
1,007	1	0,67	1,807	1,142	18	13,79	37,21
1,014	2	1,33	3,587	1,152	19	14,64	39,51
1,022	3	2,09	5,637	1,162	20	15,49	41,79
1,029	4	2,76	7,444	1,171	21	16,27	43,89
1,036	5	3,43	9,251	1,180	22	17,04	45,97
1,045	6	4,29	11,570	1,190	23	17,90	48,31
1,052	7	4,94	13,323	1,200	24	18,76	50,62
1,060	8	5,71	15,400	1,210	25	19,61	52,91
1,067	9	6,37	17,180	1,220	26	20,47	55,29
1,075	10	7,12	19,203	1,231	27	21,42	57,80
1,083	11	7,88	21,252	1,241	28	22,29	60,15
1,091	12	8,62	23,248	1,252	29	23,25	62,73
1,100	13	9,43	25,432	1,263	30	24,18	65,24
1,108	14	10,19	27,482	1,274	31	25,11	67,76
1,116	15	10,95	29,532	1,285	32	26,04	70,28
1,125	16	11,81	31,851	1,297	33	27,06	73,02
1,134	17	12,43	33,600	1,308	34	27,97	75,48
1,142	18	13,16	35,493				
1,152	19	14,24	38,405				

Untersuchung. I. Rohsoda. Man digerirt 50 g eines gut gemahlenen Durchschnittsmusters mit dest. Wasser von 45°, welches vorher durch längeres Kochen von CO_2 und O befreit war, und füllt zu 500 ccm auf. Die filtr. Lsg. dient zu den folgenden Bestimmungen (Lunge, Taschenbuch für Sodafabrikation **1892**. 170 ff.).

1. 10 ccm (= 1 g Rohsoda) werden mit HCl und Methylorange kalt titrirt. Hierdurch erfährt man den alkalimetrischen Gesammtgehalt an Na_2CO_3, NaOH und Na_2S.

2. Aetznatron wird bestimmt, indem man 20 ccm der Lauge in einem 100 ccm-Kolben mit überschüssigem $BaCl_2$ versetzt, kochendes H_2O bis zur Marke zufügt, umschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man pipettirt 50 ccm der klaren Flüss. heraus, lässt abkühlen und titrirt mit Normal-HCl und Methylorange. Hierbei wird Schwefelnatrium mit titrirt.

3. Schwefelnatrium. Man verd. 10 ccm der Lsg. mit ausgekochtem H_2O auf ca. 200 ccm, säuert mit Essigsäure an und titrirt schnell mit J-Lsg. unter

Benutzung von Stärke als Indikator. Auf niedere Schweflungsstufen als Na_2S braucht man in frischer Soda nicht Rücksicht zu nehmen.

4. Chlornatrium. 10 ccm werden mit Normal-HNO_3 genau neutralisirt; nach dem Aufkochen und Vertreiben des H_2S wird vom ausgeschiedenen S abfiltr. und das kalte Filtr. mit Zehntelnormal-Ag-Lsg. und Kaliumchromat titrirt.

5. Schwefelsaures Natron. Man säuert 10 ccm mit nicht zu viel überschüssiger HCl an, bringt zum Kochen und fällt mit $BaCl_2$.

6. Ein Durchschnittsmuster der sämmtlichen Schmelzen eines Tages wird durch Zusammengiessen einer bestimmten Menge von der Lsg. jeder Probe gebildet; dieses wird durch Einleiten von CO_2 karbonisirt; darauf filtr. man, dampft die klare Lsg. ab und bestimmt im Trockenrückstande Na_2CO_3, Na_2SO_4 und NaCl.

II. Rohsodalauge. Dieselbe wird in warmem Zustand untersucht. Ausser den vorher beschriebenen Bestimmungen werden gelegentlich noch die folgenden gemacht:

1. Gesammt-S. Man oxydirt die Lauge mit Chlorkalklsg. und HCl und fällt als Baryumsulfat.

2. Ferrocyannatrium. 20 ccm der Lauge, oder bei geringem CN-Gehalt der Lauge auch mehr, werden mit HCl angesäuert und so lange aus einer Bürette starke Chlorkalklsg. zulaufen gelassen, bis beim Tüpfeln mit Fe_2Cl_6 keine Blaufärbung mehr eintritt. Zu der oxydirten Flüss. setzt man aus einer Bürette so lange Zehntelnormal-Cu-Lsg., bis beim Tüpfeln gegen verd. Eisenvitriollsg. keine blaue Färbung mehr eintritt, sondern die Tüpfelprobe deutlich roth wird (herrührend von der Reduktion des gelben Ferricyankupfers zu rothem Ferrocyankupfer). Der Wirkungswerth der Cu-Lsg. gegenüber reinem Ferrocyankalium muss durch Versuche festgestellt werden.

3. Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd. Man übersättigt 100 ccm Lauge mit HCl, kocht, setzt eine beträchtliche Menge NH_4Cl-Lsg. hinzu, übersättigt mit NH_3 und kocht, bis der NH_3-Geruch vollständig verschwunden ist. Der Niederschlag setzt sich leicht ab und kann gut filtr. und ausgewaschen werden. Beim Glühen hinterbleiben SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3.

III. Calcinirte Soda. Der alkalimetrische Grad wird stets nach dem Glühen bestimmt und für den geglühten (trockenen) Zustand angegeben. Zur Analyse werden 2,65 g abgewogen, aufgelöst und ohne Filtration titrirt. Jeder Kubikcentimeter zeigt 2 % Na_2CO_3 an. Als Indikator dient Lackmus mit längerem Kochen der Lsg. oder bequemer Methylorange in der Kälte.

Für eine vollständige Analyse der Handelssoda werden 50 g derselben in warmem H_2O gelöst, der unlösl. Rückstand filtr., ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen. Filtr. und Waschwässer werden zu 1 l aufgefüllt und darin kohlensaures Natron, Aetznatron, Chlornatrium und schwefelsaures Natron wie bekannt bestimmt. Zur Bestimmung von Schwefelnatrium erh. man 100 ccm der Lsg. zum Kochen, setzt NH_3 zu und titrirt mit ammoniakalischer Ag-Lsg., bis kein schwarzer Niederschlag von Ag_2S mehr entsteht. Schwefligsaures Natron wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure zusammen mit Na_2S durch J titrirt. Fe wird in der durch H_2SO_4 angesäuerten, mit Zn reduzirten Lauge mit Zwanzigstelnormal-Chamäleonlsg. titrirt.

Tabelle zur Vergleichung der deutschen, englischen und französischen Handelsgrade der Soda. Die deutschen Grade geben die Prozente Na_2CO_3 an, manche englische Fabriken die wirklichen Prozente von Na_2O (Gay-Lussac-Grade), die Fabriken aus dem Newcastle-Distrikte brauchen die Grade der dritten Spalte (bei denen das Aequivalent des Natrons nicht 31, sondern 32 angenommen ist), und die aus dem Liverpool-Distrikte noch schwächere, nicht einmal bestimmt feststehende Grade. Im Allgemeinen kommt der „Liverpool-test" 1 bis 2° höher als der „Newcastle-test" derselben Soda heraus, manchmal noch höher. Die United Alkali Company berechnet jetzt die Soda gleichmässig nach dem Newcastle-test, so dass die Willkürlichkeiten des Liverpool-test ausgeschlossen sind. Die französischen (Descroizilles) Grade bedeuten die Mengen von Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4), welche von 100 Thln. der Soda neutralisirt werden.

Gay-Lussac's Grade Proz. Na_2O	Deutsche Grade Proz. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proz. NaOH	Gay-Lussac's Grade Proz. Na_2O	Deutsche Grade Proz. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proz. NaOH	Gay-Lussac's Grade Proz. Na_2O	Deutsche Grade Proz. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proz. NaOH
1	1,71	1,01	1,58	1,29	27	46,17	27,35	42,67	34,83	53	90,61	53,70	83,77	68,38
2	3,42	2,03	3,16	2,58	28	47,88	28,36	44,25	36,12	54	92,32	54,71	85,35	69,67
3	5,13	3,04	4,74	3,87	29	49,59	29,38	45,83	37,41	55	94,03	55,72	86,93	70,96
4	6,84	4,05	6,32	5,16	30	51,29	30,39	47,42	38,70	56	95,74	56,74	88,52	72,25
5	8,55	5,06	7,90	6,45	31	53,00	31,41	49,00	40,00	57	97,45	57,75	90,10	73,54
6	10,26	6,08	9,48	7,74	32	54,71	32,42	50,58	41,29	58	99,16	58,76	91,68	74,83
7	11,97	7,09	11,06	9,03	33	56,42	33,43	52,16	42,58	59	100,87	59,77	93,26	76,12
8	13,68	8,10	12,64	10,32	34	58,13	34,44	53,74	43,87	60	102,58	60,79	94,84	67,40
9	15,39	9,12	14,22	11,61	35	59,84	35,46	55,32	45,16	61	104,30	61,80	96,42	78,70
10	17,10	10,13	15,81	12,99	36	61,55	36,47	56,90	46,45	62	106,01	62,82	98,00	80,00
11	18,81	11,14	17,39	14,19	37	63,26	37,48	58,48	47,74	63	107,72	63,83	99,58	81,29
12	20,52	12,17	18,97	15,48	38	64,97	38,50	60,06	49,03	64	109,43	64,84	101,16	82,58
13	22,23	13,17	20,55	16,77	39	66,68	39,51	61,64	50,32	65	111,14	65,85	102,74	84,87
14	23,94	14,18	22,13	18,06	40	68,39	40,52	63,22	51,60	66	112,85	66,87	104,32	85,16
15	25,65	15,19	23,71	19,35	41	70,10	41,54	64,81	52,90	67	114,56	67,88	105,90	86,45
16	27,36	16,21	25,29	20,64	42	71,81	42,55	66,39	54,19	68	116,27	68,89	107,48	87,74
17	29,07	17,22	26,87	21,93	43	73,52	43,57	67,97	55,48	69	117,98	69,91	109,06	89,03
18	30,78	18,23	28,45	23,22	44	75,23	44,58	69,55	56,77	70	119,69	70,92	110,64	90,30
19	32,49	19,25	30,03	24,51	45	76,94	45,59	71,13	58,06	71	121,39	71,93	112,23	91.60
20	34,20	20,26	31,61	25,80	46	78,66	46,60	72,71	59,35	72	123,10	72,95	113,81	92,90
21	35,91	21.27	33.19	27,09	47	80,37	47,62	74,29	60,64	73	124,81	73,96	115,39	94,19
22	37,62	22,29	34,77	28,38	48	82,07	48,63	75,87	61,93	74	126,52	74,97	116,97	95,48
23	39,33	23,30	36,35	29,67	49	83,78	49,64	77,45	63,22	75	128,23	75,99	118,55	96,77
24	41,04	24,31	37,93	30,96	50	85,48	50,66	79,03	64,50	76	129,94	77,00	120,13	98,06
25	42,75	25,32	39,51	32,25	51	87,19	51,67	80,61	65,80	77	131,65	78,01	121,71	99,35
26	44,46	26,34	41,09	33,54	52	88,90	52,68	82,19	67,09	77,5	132,50	78,52	122,50	100,00

IV. Sodarückstand. 1. Nutzbares Natron. 50 g Rückstände werden in noch feuchtem Zustande, ehe eine Oxydation durch Luft eingetreten sein kann, mit 490 ccm H_2O von 40° digerirt, dadurch werden 500 ccm Flüss. erhalten. In 100 ccm leitet man einen Strom gut gewaschener CO_2, erh. zum Kochen, ergänzt das Vol. wieder auf 100 ccm, giesst durch ein trockenes Filter und titrirt 50 ccm mit Zehntelnormal-HCl.

2. Gesammt-Natron (einschliesslich der unlösl. Natronsalze). Man erh. 17,71 g Sodarückstand in einer Porzellan- oder Eisenschale mit H_2SO_4 von 50° Bé., bis er vollständig aufgeschlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft diesen ab, erh. bis zur Vertreibung aller freien H_2SO_4, setzt heisses H_2O zu, kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen 250 ccm-Cylinder. Zur Neutralisirung der freien Säure und Fällung der Magnesia wird Kalkmilch hinzugefügt und bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Absitzen pipettirt man 50 ccm der klaren Flüss. heraus, setzt 10 ccm ges. Barytwasser zu, giesst die Mischung durch ein trockenes Filter, nimmt 50 ccm des Filtr., fällt allen Baryt durch Einleiten von CO_2 und Kochen aus und titrirt die filtr. Flüss. mit Normal-HCl. Jeder Kubikcentimeter derselben zeigt bei obiger Menge (mit Einrechnung von deren Vol.) 1 % Na_2O im Sodarückstande an.

3. Schwefel. 2 g des Rückstandes werden mit HCl gekocht und die vorhandene H_2SO_4 als $BaSO_4$ gefällt; daraus wird der als SO_3 vorhandene S berechnet (a). Weitere 2 g werden mit Chlorkalk und HCl oxydirt, dann wieder im Filtr. eine H_2SO_4-Bestimmung gemacht und daraus der Gesammt-S (b) berechnet. Die Differenz b — a bedeutet den oxydirbaren S, also das theoretische Maximum des wiedergewinnbaren S im Sodarückstand.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Sulfid zu Thiosulfat in den Schwefellaugen des Schaffner-Mond'schen Regenerationsverfahrens werden folgende Proben gemacht.

a) 3,2 ccm Lauge werden auf 100 ccm verd. und mit x ccm Zehntelnormal-J-Lsg. und Stärke als Indikator titrirt.

b) Die so erhaltene und mit einem Tropfen Thiosulfatlsg. entfärbte Lsg. wird mit y ccm Zehntelnormal-Natronlauge titrirt.

c) 6,4 ccm Lauge werden mit essigsaurem Natron und Zinkvitriol gefällt und zu 200 ccm aufgefüllt. Nach dem Filtriren werden 100 ccm mit Stärke und z ccm Zehntelnormal-J-Lsg. titrirt. 2 z gibt den als Thiosulfat, y den als Sulfhydrat und x — 2 y — z den als Sulfid von der Formel CaS_2 in der Lauge vorhandenen S in Grammen pro Liter.

Verwendung. Die Soda wird hauptsächlich zur Herstellung des Glases und der Seife verwendet, ferner dienen sehr erhebliche Quantitäten meist kryst. Soda in den Haushaltungen für Zwecke der Reinigung; Färbereien, Bleichereien und Papierfabriken benutzen Soda, ferner wird sie gebraucht zur Darstellung vieler Natronsalze, die als solche in den Handel kommen — Borax, Phosphat, Wasserglas — und die nur als Durchgangsprodukte zur Erzeugung anderer Handelsprodukte (z. B. organischer Farbstoffe) dienen, gegen Kesselstein, in der Metallurgie etc.

Betriebsresultate. 1. Ausbringen. Durch unvollkommene Umsetzung des Kochsalzes erhält man beim Ammoniaksodaverfahren nur etwa 44 % vom Gewicht des Kochsalzes als Soda, oder 50 % der theoretischen Menge, während beim Leblanc-Verfahren aus 100 kg Sulfat 150 kg Rohsoda und aus dieser 70 kg Soda von 90 % oder 63 kg 100%iger Soda erhalten werden; da 100 kg Salz 120 kg Sulfat geben, so erhält man hier aus 100 kg Salz 75,6 kg Soda, das ist etwa 85 % der theoretischen Menge.

Der Verlust bei der Leblanc-Soda entsteht durch die mechanische Fortführung von Salzen in die Feuerzüge, durch Verflüchtigung von Natronsalzen, durch Absorption von Natron durch die Ofensohle, durch unvollständige Zersetzung des Sulfats und durch Rückbildung desselben aus Sulfid, durch unlösl. Natronverbindungen und durch unvollständige Auslaugung der Rückstände. Mactear gibt folgende Vertheilung bei einem unter besonders günstigen Umständen ausgeführten Experiment:

Nutzbare Soda		89,87
Verlust als Schwefelnatrium	2,81	
Verlust als andere neutrale Salze	1,65	
Verlust im Sodarückstand unlösl.	2,20	
Verlust im Sodarückstand lösl.	2,20	
Verlust mechanischer Art	1,27	10,13
		100,00

2. Kosten. Solvay gibt 1874 folgende Kalkulation für Südfrankreich für 1000 kg Soda bei Annahme einer Jahresproduktion von 3000 t, die das Verfahren bei den jetzigen Sodapreisen einfach unmöglich machen würde!

1942 kg Steinsalz à 21 Frcs.	40,78 Frcs.
87,5 kg schwefelsaures Ammoniak à 350 Frcs.	30,60 „
2155 kg Kalkstein à 2,5 Frcs.	5,39 „
1698 kg Kohlen à 23 Frcs.	39,05 „
250 kg Koks à 40 Frcs.	10,32 „
Arbeitslohn	15,00 „
Reparaturen	11,00 „
Amortisirung und Generalkosten	15,00 „
Fastage	13,42 „
	180,56 Frcs.
Patentgebühr	30,00 „
	210,56 Frcs.

Die Anlagekosten für eine Fabrik nach Solvay stellten sich auf 40 000 bis 60 000 Frcs. für jede Tonne tägliche Produktion. Nach Schreib (Ch. Z. 1890. 494) sollen die Anlagekosten für das einfachere Honigmann'sche Verfahren 100 000 M. für 5 Tonnen und 160 000 M. für 10 Tonnen tägliche Produktion betragen, und die Kalkulation für eine Fabrik in Stassfurt stellt sich folgendermassen:

220 kg Steinsalz à 0,4 M.	0,88 M.
110 kg Kohlen à 0,9 M.	0,99 „
118 kg Kalkstein à 0,2 M.	0,36 „
25 kg Koks à 1,0 M.	0,25 „
4 kg schwefels. Ammoniak à 25,0 M.	1,00 „
Arbeit und Aufsicht	1,10 „
Verzinsung und Amortisation	0,80 „
	5,38 M.

Wird der Salzpreis durch die Transportkosten erhöht (auf das Dreifache und darüber!), so stellt sich die Berechnung entsprechend ungünstiger und auch durch eine Ersparniss an Kochsalz ist der höhere Preis nicht auszugleichen; steht aber billige Salzsoole zur Verfügung, so muss sich das Verfahren günstiger gestalten, es sei denn, dass das Brennmaterial an der betreffenden Stelle zu theuer käme.

Hasenclever stellte 1880 folgende vergleichende Kostenrechnung für 100 kg 100%ige Soda auf:

	Leblanc-Soda		Ammoniaksoda	
Kohlen à 0,8 M. . . .	400 kg	3,20 M.	210 kg	1,58 M.
Kalkstein à 0,2 M. . .	175 „	0,35 „	166 „	0,38 „
Salz à 1,5 M.	150 „	2,25 „	220 „	3,30 „
Schwefelkies à 2,0 M. .	110 „	2,20 „	—	—
Salpeter à 30,0 M. . .	1.5 „	0,45 „	—	—
Salmiak à 30,0 M. . .	—	—	5 „	1,50 „
Löhne	—	2,00 „		1,00 „
		10,45 M.		7,18 M.
Ab: 250 kg Salzsäure à 1,0 M.	2,50 M.			
15 kg S à 3 M. .	0,45 „	2,95 „		
		7,50 M.		

Hierzu kommen auf beiden Seiten Reparaturen, Beleuchtung, Gehalte, Generalunkosten u. dergl.

Für 1875 gibt Lunge folgende Kalkulation seiner Fabrik in Nordengland:

1466 kg Sulfat à 49 M.	71,83 M.
1730 kg Kreide à 5 M.	8,65 „
1811 kg Feuerungskohle à 5 M.	9,05 „
733 kg Mischungskohle à 6 M.	4,40 „
Löhne	24,80 „
Reparaturen	8,15 „
Wegschaffung des Sodarückstandes	2,75 „
Verpackung incl. Transport zum Schiff	12,00 „
Generalunkosten (ohne Verzinsung und Amortisation)	9,00 „
1 t calc. Soda von 52° (89 %)	150,63 M.

Kaustische Soda.

Die Fabrikation von kaustischer Soda, d. h. eines hauptsächlich aus Natronhydrat NaOH bestehenden Produktes, wurde in England hauptsächlich durch Gossage 1853 eingeführt. Schon vorher wurde indessen in einzelnen Fabriken festes NaOH hergestellt. England und speziell Lancashire sind der Hauptsitz der Fabrikation geblieben, erst in den letzten Jahren ist die Herstellung in Deutschland in grossem Massstabe aufgenommen, während Frankreich immer noch verhältnissmässig geringe Mengen produzirt.

Soll kaustische Soda direkt aus Rohsoda dargestellt werden, so wird schon bei der Schmelze darauf Rücksicht genommen, indem man mit etwas grösserem Kohlenzuschlag arbeitet; man nimmt auch die T. des zum Laugen benutzten H_2O etwas höher (50 °) als gewöhnlich und lässt die Laugen dünner aus der Laugerei abfliessen. Für die Herstellung

der kaustischen Soda dienen ferner die rothen Mutterlaugen der Leblancsodafabrikation oder auch fertige Soda. Die Rothlaugen enthalten so grosse Mengen NaOH, dass man dieselben ohne Weiteres eindampft, die ausgeschiedenen Salze entfernt und die Masse durch Zerstörung des Schwefelnatriums fertig macht. Es wird hierbei die vollständige Kaustizirung durch Behandlung mit Kalk umgangen, weil dieselbe eine Verdünnung der Laugen bedingen würde.

Da die Umsetzung des Na_2CO_3 mit $Ca(OH)_2$ um so unvollständiger ist, je konzentrirter die Lsgn. sind, so muss man mit Laugen von nur 11 bis 13° Bé. arbeiten. Parnell und Simpson haben vorgeschlagen, die Behandlung stärkerer Laugen mit Kalk unter Druck vorzunehmen, nach Lunge und Schmid (B. **1885**. 3286) wird dadurch aber gar nichts erreicht.

Spezifisches Gewicht der Sodalösung	Umgesetzt beim Kochen in offener Schale %		Umgesetzt unter Druck bei 148 bis 153° %	
	Versuch I	Versuch II	Versuch I	Versuch II
1,022 bei 15°	99,4	99,3		
1,052 „ „	99,0	99,2		
1,107 „ „	97,2	97,4	97,06	97,5
1,127 „ „	96,8	96,2	96,35	96,8
1,150 „ „	94,5	95,4	95,6	96,6
1,169 „ 30°	93,7	94,0	95,4	94,8
1,215 „ „	90,7	91,0	91,66	91,61

Nach Herberts (D.R.P. Nr. 43492) sollen Karbonatlaugen von 18 bis 20° Bé. unter Druckverminderung vollständig kaustizirt werden.

Die Behandlung mit Kalk wird in der Siedhitze in Gefässen mit gutem Rührwerk vorgenommen, oder es wird zum Rühren ein Luftstrom mit Hülfe eines (Körting'schen) Injektors eingeblasen; im letzteren Falle erreicht man gleichzeitig eine theilweise Oxydation des Schwefelnatriums. Der Kalk wird in einem eingehängten Siebe in der Lauge gelöscht. Wenn eine Probe der filtr. Lsg. mit HCl keine CO_2-Entwickelung mehr gibt, ist die Lauge fertig. Nach kurzer Ruhe wird die klare Lauge abgezogen und der Kalkschlamm auf ein Nutschfilter gebracht, dessen Filterschicht aus Koks, Kies und Sand hergestellt ist. Hier wird zunächst die Lauge abgesaugt und dann der Schlamm möglichst vollständig mit H_2O gewaschen, wobei ein Rissigwerden desselben sorgfältig vermieden werden muss. Die Waschlauge dient zum Verdünnen der Rohsodalauge der nächsten Operation, der Schlamm, der noch einige Procent Natron enthält, wird für die Sodaschmelze verwendet.

Die kaustischen Laugen werden durch die Abhitze der Schmelzöfen oder durch direktes Feuer in Bootpfannen oder auch in Pfannen mit flachem Boden eingedampft. Stets sind mehrere Pfannen derart vereinigt, dass die Lauge allmählich aus der letzten in die erste läuft und die erste das stärkste Feuer bekommt.

Man hat auch die Lauge in Dampfkesseln eingedampft und den erzeugten Dampf zum Eindampfen weiterer Laugenmengen oder für

andere Zwecke benutzt, dabei darf aber die Lauge nur bis zur Salzabscheidung abgedampft werden und die verwendeten Laugen müssen S-frei sein, weil sonst die Kessel zu stark angegriffen werden.

Die sich ausscheidenden Salze soggt man aus den offenen Pfannen entweder während der Arbeit aus, oder man dampft bis 38° Bé., lässt einige Zeit in der Ruhe stehen, dekantirt die Lauge und bringt die ausgeschiedenen Salze auf eine Abtropfbühne. Die Salze, die hauptsächlich aus Sulfat und Karbonat mit anhängendem NaOH bestehen, machen den Sodaprozess von neuem durch; die Lauge kommt in Klärgefässe, in denen sich noch Salz und zwar der Hauptsache nach NaCl ausscheidet, und von da in die eigentlichen Schmelzkessel. Diese sind gusseiserne Kessel mit sehr starkem Boden (50 bis 76 mm), sie haben einen oberen Durchmesser von 2 bis 3 m und eine Tiefe von 1,2 bis 1,6 m. Die ursprünglich bei 138° siedende Lauge wird in ihnen auf einen Sied. von 160° eingedampft, der entstehende Schaum und die sich ausscheidenden Salze werden entfernt und dann weiter erh. Bei 205° hört das Kochen fast ganz auf, die T. steigt jetzt sehr rasch. Ist dieselbe über 360° gestiegen, so legt man den Deckel auf den Kessel und bläst entweder einen Luftstrom durch den Inhalt oder man setzt $NaNO_3$ in kleinen Quantitäten so lange hinzu, bis fast alles Schwefelnatrium oxydirt ist; die Operation nimmt 5 bis 6 Stunden in Anspruch. Nach dem Abklären wird der Kesselinhalt in eiserne Tonnen (Trommeln, drums) geschöpft, die mittelst Falzmaschinen ohne Nietung hergestellt werden.

Ueber die Oxydation der S-Verbindungen hat Lunge in Gemeinschaft mit J. H. Smith (Ch. Ind. **1883**. 298) eingehende Untersuchungen gemacht, deren Resultate folgende sind. Ist die Aetzlauge aus entschwefelter Rohlauge dargestellt, so enthält sie nur Thiosulfat, dies zerfällt aber bei 140° und darüber in Na_2S und Na_2SO_3 nach:

$$3\,Na_2S_2O_3 + 6\,NaOH = 2\,Na_2S + 4\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O.$$

Durch Einblasen von Luft über 360° wird das Sulfit zu Sulfat, das Sulfid zu Thiosulfat; letzteres zersetzt sich wieder in der obigen Weise und der Gehalt an Sulfid wird immer geringer. Die Wirkung des Salpeters beginnt schon unter 140°:

$$Na_2S + 3\,NaNO_3 = Na_2SO_3 + 3\,NaNO_2,$$

das Nitrit zersetzt sich aber und zwar bei Gegenwart von Fe schon bei 140° mit einer neuen Menge Sulfid weiter unter Bildung von Sulfit und NH_3 $Na_2S + NaNO_2 + 2\,H_2O = Na_2SO_3 + NaOH + NH_3$. Die NH_3-Entwickelung ist am heftigsten bei 180°, zieht sich aber bis 300° hin, oberhalb dieser T. wird nur N entwickelt:

$$Na_2S + 2\,NaNO_3 + H_2O = Na_2SO_3 + 2\,NaOH + 2\,N.$$

Erst ganz zum Schluss wird bei nicht überschüssigem Salpeter Sulfit in Sulfat verwandelt:

$$5\,Na_2SO_3 + 2\,NaNO_3 + H_2O = 5\,Na_2SO_4 + 2\,NaOH + 2\,N.$$

Bei der Kaustizirung von Ammoniaksodalösungen (Scheuer, Z. ang. Ch. **1892**. 694) fällt der $CaCO_3$ voluminöser aus, als bei der Verarbeitung der Leblanc-Rohlaugen, dies lässt sich aber durch Benutzung der dünnen kaustischen Laugen, die beim Auswaschen des $CaCO_3$ erhalten werden, zur Lsg. der Soda vermeiden. Die Sodalauge wird 17° Bé. stark kaustizirt, die erhaltene Lauge zeigt 15° Bé., es werden etwa 90 % der Soda umgesetzt. Die Aetzlauge wird in Rohr-

pfannen auf etwa 27° Bé. gebracht und dann in die Verdampfkessel abgelassen; beim Eindampfen scheidet sich Soda aus, die so lange ausgesoggt wird, bis die Lauge 48° zeigt. Dieselbe kommt dann in ein Reservoir zum Klären und die geklärte Lauge in die Schmelzkessel. Zur Erzielung einer schön weissen Waare ist auch hier die Anwendung von etwas $NaNO_3$ nöthig.

Zur Herstellung von 5 t kaustischer Soda aus Ammoniaksoda sind erforderlich 4 Kaustizirapparate à 14 cbm Inhalt, 4 Verdampfkessel von 2,8 m oberem Durchmesser, deren Hitze von den dahinter gelegten Rohrpfannen ausgenutzt wird, und 2 Schmelzkessel von 2,6 m oberem Durchmesser.

Nach den Patenten von Löwig (D.R.P. Nr. 21593, 41990) wird kaustische Soda dargestellt durch Glühen eines innigen Gemisches von reiner Soda mit Fe_2O_3 im Drehofen bei lebhafter Rothglut. Es bildet sich Natriumferrid, und CO_2 entweicht. Durch Auslaugen mit H_2O von 80 bis 90° zersetzt sich das Natriumferrid in sich lösendes NaOH und zurückbleibendes Fe_2O_3. Die so erhaltenen Laugen sind 35 bis 40° Bé. stark, brauchen also viel weniger Kohle zur Eindampfung als die beim Kaustiziren mit Kalk erhaltenen; dadurch sollen die Kosten des Glühens aufgewogen werden. Da ausserdem das getrocknete Fe_2O_3 für eine neue Operation verwendet werden kann, so wird die Ausgabe für den Kalk erspart und es treten keine Natronverluste ein. Bei Anwendung von gefälltem Eisenoxyd sollen sich die Schmelzen schwierig auslaugen lassen, wogegen Rotheisenstein und Eisenglanz für das Verfahren geeignet sein sollen.

Nach dem Verfahren wird von Brunner, Mond & Co. und von Solvay in Varangéville-Dombasch gearbeitet.

Eigenschaften. NaOH; MG. 40; mit 77.50 % Na_2O und 22,50 % H_2O. Na_2O; MG. 62; mit 74.19 % Na und 25.81 % O. NaOH bildet eine weisse, undurchsichtige, spröde Masse von faserigem Gefüge und 2,0 SG. (Dalton), 2,13 (Filhol). Es schmilzt unter Rothglühhitze; bei der Schmelzhitze des Gusseisens zerfällt es in Na, H und O. Bei der Elektrolyse wird es unter Auftreten von Na am — Pol zersetzt. Es bildet mit H_2O eine Reihe von Hydraten, deren Erstarrungspunkte S. U. Pickering (Ch. Z. **1893**. 729) bestimmt hat $NaOH + H_2O$ 64,3°; $NaOH + 2H_2O$ 12,5°; $NaOH + 3{,}11H_2O$ 2,73°; $NaOH + 3{,}5H_2O$ 15,55°; $\alpha NaOH + 4H_2O$ 7,57°; $NaOH + 4H_2O$ — 1,70°; $NaOH + 5H_2O$ — 12,22°; $NaOH + 7H_2O$ — 23,51°.

An feuchter Luft zerfliessen NaOH und die Hydrate. NaOH löst sich unter Erhitzung, die Hydrate unter Wärmeabsorption in H_2O. Die wässerige Lsg., Natronlauge, ist farblos und stark ätzend.

Untersuchung. Das Muster ist für Verkaufszwecke an verschiedenen Stellen der Trommel zu nehmen, in wohlverschlossener Flasche aufzubewahren und vor der Untersuchung von der blinden Kruste durch Abkratzen derselben zu befreien. 50 g werden in Wasser gelöst und zu 1 l aufgefüllt. Der alkalimetrische Titer wird in 50 ccm durch Normalsäure bestimmt. Zur Bestimmung des kohlensauren Natrons werden 50 ccm zuerst mit HCl und Phenolphtaleïn bis zum Verschwinden der rothen Färbung titrirt, wozu a ccm gebraucht werden. Dann wird Methylorange zugesetzt und bis zum Auftreten der rothen Färbung titrirt, wozu weitere b ccm nöthig sind. Aus 2 b berechnet sich der Gehalt an Karbonat, a — b gibt den Gehalt an Aetznatron.

Betriebsresultate. Lunge macht folgende Angaben über die für 1000 kg 60 %igen Aetznatrons verbrauchten Materialien und Löhne:

	Gewöhnliche Arbeit	Beste, aber wirklich durchgeführte Arbeit
Kohlen	5750 kg	5271 kg
Sulfat	1825 „	1760 „
Kalk	875 „	891 „
Kalkstein . . .	625 „	520 „
Nitrat	21,5 „	21,5 „
Salz	75 „	64 „
Arbeitslohn . . .	40 Mark	30 Mark

Das Salz wurde zur Reduktion höhergrädiger kaustischer Soda auf 60% verbraucht.

Verwendung. Die kaustische Soda dient zur Seifen- und Papierfabrikation, zur Darstellung von Alizarin, Resorcin, Naphtol etc., zur Reinigung der Produkte der trockenen Dest. der Braunkohle und zur Reinigung des Petroleums.

Tabelle über den Gehalt von Natronlaugen nach den SG. bei 15°.

Spez. Gewicht	Grade Bé.	Proz. Na_2O	Proz. NaOH	Spez. Gewicht	Grade Bé.	Proz. Na_2O	Proz. NaOH
1,007	1	0,47	0,61	1,220	26	15,18	19,58
1,014	2	0,93	1,20	1,231	27	15,96	20,59
1,022	3	1,55	2,00	1,241	28	16,76	21,42
1,029	4	2,10	2,71	1,252	29	17,55	22,64
1,036	5	2,60	3,35	1,263	30	18,35	23,67
1,045	6	3,10	4,00	1,274	31	19,23	24,81
1,052	7	3,60	4.64	1,285	32	20,00	25,80
1,060	8	4,10	5,29	1,297	33	20,80	26,83
1,067	9	4,55	5,87	1,308	34	21,55	27,80
1,075	10	5,08	6,55	1,320	35	22,35	28,83
1,083	11	5,67	7,31	1,332	36	23,20	29,93
1,191	12	6,20	8,00	1,345	37	24,20	31,22
1,100	13	6,73	8,68	1,357	38	25,17	32,47
1,108	14	7,30	9,42	1,370	39	26,12	33,69
1,116	15	7,80	10,06	1,383	40	27,10	34,96
1,125	16	8,50	10,97	1,397	41	28,10	36,25
1,134	17	9,18	11,84	1,410	42	29,05	37,47
1,142	18	9,80	12,64	1,424	43	30,08	38,80
1,152	19	10,50	13,55	1,438	44	31,00	39,99
1,162	20	11,14	14,37	1,453	45	32,10	41,41
1,171	21	11,73	15,13	1,468	46	33,20	42,83
1,180	22	12,33	15,91	1,483	47	34,40	44,38
1,190	23	13,00	16,77	1,498	48	35,70	46,15
1,200	24	13,70	17,67	1,514	49	36,90	47,60
1,210	25	14,40	18,58	1,530	50	38,00	49,02

Lunge, Taschenbuch für Sodafabrikation etc., II. Aufl., 186.

Natriumsuperoxyd.

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2, wird nach dem Patent von H. Y. Castner (D.R.P. Nr. 67094) hergestellt durch Ueberleiten von Luft über glühendes Na. In ein Rohr, welches rings vom Feuer umspült wird, sind kleine Wagen mit Al-Behältern eingeschoben, in denen sich Na befindet. Die von Wasserdampf und CO_2 sorgfältig befreite Luft tritt an dem einen Ende des Rohres ein und das nicht Absorbirte wird am anderen Ende abgesaugt. Der Luftstrom kommt also auf seinem Wege mit immer reinerem Na in Berührung und dieses wird allmählich

oxydirt. Ist die Bildung des Superoxyds im ersten Wagen beendet, so verlässt dieser den Ofen: die übrigen rücken vor und am anderen Ende wird ein mit frischem Na beschickter Wagen eingeschoben.

Das Natriumsuperoxyd wird hergestellt von der Aluminium-Company London, und von Königswarter und Ebell in Linden in Deutschland in den Handel gebracht. Es dient an Stelle des Wasserstoffsuperoxyds in der Bleicherei. E. de Haën stellt durch Umsetzung mit $MgSO_4$ Magnesiumsuperoxyd MgO_2 her, welches nicht so stark alkalisch ist (vergl. auch Poleck, Ch. Z. **1894**. 103).

Na_2O_2: MG. 78; mit 79,48 % Na_2O.

Natriumbikarbonat.

Als Handelsprodukt ist das bei der Ammoniaksodafabrikation als Zwischenprodukt fallende Bikarbonat nicht verwendbar seines NH_3-Gehalts wegen. Das reine Bikarbonat wird aus Krystallsoda hergestellt; man bringt diese in grosse eiserne, fest verschlossene Kammern und leitet möglichst konz. CO_2-Gase ein. Das sich nach der Gleichung $Na_2CO_3 . 10H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3 + 9H_2O$ abscheidende H_2O löst neben Soda die Verunreinigungen der Krystallsoda, NaCl und Na_2SO_4 mit auf; die Lsg. läuft kontinuirlich aus der Kammer ab und man sieht an dem Aufhören des Abflusses, dass die Umwandlung beendet ist. Das feuchte Bikarbonat wird aus der Kammer genommen und bei 40 bis 45° getrocknet.

Neuerdings geht man nicht mehr von der Krystallsoda aus, sondern benutzt die viel reinere Ammoniaksoda. Nach Gaskell und Hurter lässt man in einem drehbaren Cylinder mit hohlem Zapfen gleichzeitig Wasserdampf und CO_2 auf trockenes Na_2CO_3 einwirken. CO_2 und Wasserdampf treten gleichzeitig in einen Mischcylinder und verlassen denselben mit einer T. von 82°, wobei das Gemisch nahezu aus gleichen Raumtheilen der beiden Komponenten besteht, um in den Absorptionscylinder zu treten. Zum Schluss lässt man trockene CO_2 durch den Apparat streichen. Für bessere Ausnutzung der CO_2 sind mehrere Cylinder zu einer Batterie so vereinigt, dass jeder ausgeschaltet werden kann und stets der am weitesten vorgeschrittene die stärkste CO_2 empfängt.

Eigenschaften. Natriumbikarbonat $NaHCO_3$; MG. 84; mit 36,90 % Na_2O, 52,39 % CO_2 und 10,71 % H_2O. Kryst. in monoklinen Tafeln, die gewöhnlich zu Krusten vereinigt sind, es hat etwas alkalischen Geschmack und bläut rothes Lackmus. Die Kryst. bleiben an trockener Luft unverändert, werden an feuchter Luft allmählich trübe und alkalisch. Beim anhaltendeu Kochen der wässerigen Lsg. entweichen von den 52,4 % CO_2 des Salzes 20,46 %.

100 Thle. H_2O lösen nach Dibbits bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	
6,90	8,15	9,60	11,10	12,70	14,45	16,40	Thle. Bikarbonat.

Verwendung. Das Bikarbonat dient zum Entschälen der Seide, zum Waschen der Wolle, als Backpulver (hauptsächlich in Amerika), zur Darstellung von Brausepulver und als Arzneimittel gegen die Säurebildung im Magen (Bullrichs Salz).

Untersuchung. Nach der Vorschrift des Arzneibuches für das Deutsche Reich muss das für medizinische Zwecke verwendete Bikarbonat frei sein von Kali, NH_3 und von Metallsalzen, die in essigsaurer Lsg. durch H_2S gefällt werden. Es

sind nur Spuren von Na_2SO_4, von NaCl und Monokarbonat zulässig. Für die Untersuchung auf letzteres ist folgende Vorschrift gegeben: Die bei einer 15° nicht übersteigende Wärme ohne Umschütteln erhaltene Lsg. von 1 g Bikarbonat in 20 ccm H_2O darf auf Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtaleïnlsg. nicht sofort geröthet werden; jedenfalls soll eine etwa entstehende schwache Röthung auf Zusatz von 0,2 ccm Normal-HCl verschwinden.

Wirthschaftliches und Statistik. Lange Zeit beherrschte England den Weltmarkt mit den Artikeln der Sodaindustrie; seine maritime Lage, verbunden mit billigen Frachten, sowie der bequeme Bezug billiger Kohlen veranlassten eine rapide Entwickelung der Sodafabrikation. Wenn auch Frankreich als das Mutterland der Darstellung von Soda auf chemischem Wege bezeichnet werden muss, so hat diese doch erst in England ihre grossartige fabrikatorische Entwickelung empfangen; dort wurden meist zuerst die neuen Verbesserungen eingeführt, die kostspieligen Apparate probirt, die später ihren Weg durch die Welt machten. Hart bedrängt und in ihrer weiteren Ausdehnung gehemmt wurde diese Industrie durch die Erfolge des Ammoniaksodaverfahrens, das, weit weniger an örtliche Grenzen in ökonomischer Beziehung gebunden, England besonders in seinem Export schädigte. Dadurch aber und durch das damit verbundene Fallen der Preise mussten die alten Sodafabriken erst recht auf Verbesserung und Verbilligung ihrer Arbeit und bessere Ausnutzung ihrer Nebenprodukte Bedacht nehmen, und es ist heute gerade ein Vorzug des Leblanc-Verfahrens, dass es den Fabriken durch die Mannigfaltigkeit der hergestellten Produkte (Soda, Salzsäure, Chlorkalk und Chlorate) eine grössere Beweglichkeit in Bezug auf die Preise der einzelnen Fabrikate gestattet gegenüber den Ammoniaksodafabriken, die eben nur Soda machen. Als ein Glücksumstand für das Leblanc-Verfahren muss es bezeichnet werden, dass es schon eine langjährige Entwickelung hinter sich hatte, als ihm die Konkurrenz des Ammoniaksodaverfahrens erwuchs. Wäre der erste Vorschlag von Dyar und Hemming 1838 erfolgreich gewesen und das Verfahren damals in die Technik eingeführt worden, noch ehe der gesetzliche Zwang und der Zwang der Verhältnisse die vollkommene Kondensation der HCl herbeigeführt und zu deren Verwendung genöthigt hatten, das Verfahren von Leblanc hätte niemals auch nur annähernd seine gegenwärtige Ausdehnung erhalten. Jetzt hat sich die Leblanc-Sodaproduktion seit Jahren nicht vermehrt, während die Herstellung der Ammoniaksoda sich immer weiter ausdehnt und die durch den allgemeinen Kulturfortschritt bedingte Vergrösserung des Konsums deckt. Bei der Vertheidigung des Besitzstandes haben viele kleine Fabriken den Betrieb einstellen müssen und die grösseren haben sich um so viel mehr ausgedehnt. Die vollständige Gewinnung des S aus den Rückständen nach dem Verfahren von Chance bedeutet wieder einen grossen Fortschritt für das alte Verfahren, nur ist deren Einführung wegen der theuren Anlage nur den grössten Fabriken möglich. Während das Verfahren in England in 16 Fabriken, in Frankreich und Oesterreich je in einer eingerichtet ist, hat Deutschland keine solche Anlage. Als hauptsächlicher Vortheil bleibt aber immer die Gewinnung der HCl für die Leblanc-Soda, und so lange diese nicht aus den Mutterlaugen der Bikarbonatfällung gelingt, wofür die Hoffnung noch immer nicht erfüllt ist, wird das alte Verfahren konkurrenzfähig bleiben.

Die Reinheit der Ammoniaksoda, die von vornherein mit 95 %, jetzt mit 98 bis 99 % $NaCO_3$ geliefert wurde, hat die Leblanc-Sodafabrikanten gezwungen, auch ihr Produkt auf die gleiche Höhe zu bringen, während in der Kindheit der Sodaindustrie die rohe Schmelze direkt verkauft werden konnte.

In England richtete Mond 1875 eine Ammoniaksodafabrik nach Solvay ein; der Einfluss auf die Gesammtproduktion war naturgemäss anfangs sehr gering. Jetzt beträgt die Menge der Ammoniaksoda schon 40 % der Gesammtproduktion.

Verarbeitete Kochsalzmengen:

1890	602 769 t	n. d. Leblanc-Prozess	252 260 t	n. d. Ammoniaksodaprozess
1891	567 863 „	„ „ „	278 528 „	„ „ „
1892	519 593 „	„ „ „	304 897 „	„ „ „
1893	467 562 „	„ „ „	349 609 „	„ „ „

Nach dem Chance-Prozess wurden 1893 in England 31 500 t S hergestellt.

Jahr	Produktion an 100° Soda t	Antheil der Ammoniaksoda t	Prozente der Produktion
1852	100 000		
1862	174 000		
1878	326 000	9 000	3
1880	420 000	15 400	4
1884	438 000	50 400	11,5
1888	546 000	145 300	26,6
1890	585 000	172 000	29,4

In Deutschland war nach der 1873 erfolgten Reduktion des Sodazolles die Produktion, welche sich nach Hasenclever ziemlich konstant auf 52 000 t 100grädige Soda gehalten hatte, bis zum Jahre 1878 auf 42 500 t gesunken; nach Erhöhung des Zolles 1879 und durch die starke Ausdehnung der Ammoniaksodafabrikation stieg dieselbe bis 1883 auf 115 500 t, und betrug 1886 150 000 t und 1890 195 000 t 100grädige Soda. Der Antheil der Ammoniaksoda betrug 1878 20 %, 1883 51 %, 1886 75 % und ist jetzt auf mehr als 80 % von der Gesammtproduktion gestiegen. Während in früheren Jahren Deutschland einen Theil seines Bedarfs durch Einfuhr fremder, meist englischer Soda decken musste, exportirt es jetzt mehr als es früher einführte. Hasenclever (Ch. Ind. 1891. 190) gibt folgende Tabelle für die Differenz zwischen Ein- und Ausfuhr (bis 1890), sämmtliche Sodafabrikate auf 100grädige Soda umgerechnet.

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1872	12 241		1885		6 270
1875	26 104		1890		28 465
1880	20 512		1891		41 000
1883	7 917		1892		42 000
1884		3 305			

Die Ausfuhr übertrifft die Einfuhr an calcinirter Soda seit 1884, an Krystallsoda seit 1886, an kaustischer Soda seit 1890, Bikarbonat wird jetzt fast gleich viel ein- und ausgeführt.

Die mitgetheilten Zahlen geben ein Bild von der raschen Entwickelung der deutschen Sodaindustrie im letzten Jahrzehnt; sie zeugen aber zugleich auch von der Entwickelung der Soda konsumirenden Industrie. Während der Verbrauch im Inlande 1878 42 500 + 27 500 = 70 000 t betrug, war er 1883 115 500 + 7917 = 123 417 t, 1886 150 000 — 10 204 = 139 796 t und endlich 1890 195 000 — 28 465 = 166 535 t.

Der Antheil der Ammoniaksoda an der Gesammtproduktion betrug 1886 in Frankreich 60 %, in Oesterreich 47 %.

Solvay produzirte 1867 179 t, 1870 940 t, 1878 19 247 t, 1883 75 000 t, 1889 400 000 t.

Während der Preis der Soda in Deutschland 1878 noch 23 Mk. betrug, war derselbe 1883 auf 12 bis 14 Mk., 1886 gar auf 8 Mk. gefallen. Hauptsächlich hervorgerufen wurde dieser Preisrückgang durch die rasche Entwickelung der Ammoniaksoda und die damit verbundene Ueberproduktion [1]). Eine Vereinigung der deutschen Sodafabrikanten ist lange vergeblich versucht worden, für

[1]) Die Hoffnung der Leblanc-Sodafabrikanten, dass durch den von der Ammoniaksoda verursachten Mehrverbrauch an NH_3 der Preis desselben steigen und so die Soda vertheuert werden würde, hat sich nicht erfüllt, einmal weil die Kokereien mit zur NH_3-Gewinnung herangezogen wurden, anderseits weil der Chilisalpeter statt des NH_3 zu Düngezwecken ausgedehntere Verwendung fand.

einzelne Distrikte wurden zwar Abkommen geschlossen, aber erst in letzter Zeit ist eine Einigung erzielt. Der Preis ist von 10 auf 13 Mk. heraufgesetzt. Oesterreich hat ein Verkaufssyndikat, Frankreich gleichfalls eine Konvention der Fabrikanten. In England hat es gleichfalls nicht an Versuchen gefehlt, dem Fallen der Preise durch eine Vereinigung mit beschränkter Produktion vorzubeugen. Seit 1891 ist ein grossartiges Unternehmen, die United Alkali Company, Limited, ins Leben gerufen, die 45 bestehende Fabriken übernommen hat mit einem Aktienkapital von 170 Millionen Mk.

Einen interessanten Vergleich der Preise von Krystallsoda in England seit Anfang dieses Jahrh. gibt Fletscher. 1 Tonne kostete

Jahr	£	s	d	Jahr	£	s	d
1800	44	10	0	1850	5	10	0
1810	59	1	0	1860	6	15	0
1820	36	10	0	1868	4	2	6
1830	18	5	0	1878	3	12	6
1840	10	2	6	1889	2	2	6

Während das in der englischen Sodaindustrie angelegte Kapital 1852 702 000 £ betrug, steckten 1862 darin 2 Millionen, 1866 5 Millionen, 1876 7 Millionen £. Beschäftigt wurden 1852 6300, 1862 10 600, 1876 22 000 Arbeiter.

In Deutschland waren 1879 in 21 Sodafabriken mit 44 Millionen Mk. Kapital 6619 Arbeiter und 361 Beamte beschäftigt. 600 000 bis 650 000 t Rohmaterialien wurden verarbeitet im Werthe von 11½ Millionen Mk. und an Fracht 3 715 000 Mk., an Arbeitslöhnen nahezu 6 Millionen Mk. bezahlt.

Nach den Bilanzen zahlten 17 Gesellschaften im Durchschnitt an Dividende:

1884	6,75 %	1888	7,44 %
1885	5,77 „	1889	7,17 „
1886	5,74 „	1890	7,46 „
1887	6,68 „	1891	6,30 „

Ein- und Ausfuhr nach bezw. von Deutschland in Tonnen.

a) Calcinirte Soda.

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	von Grossbritannien	nach Belgien	nach Dänemark	nach Frankreich	nach Grossbritannien	nach Italien	nach den Niederlanden	nach Russland	nach der Schweiz	nach Oesterreich-Ungarn
1884	3 764	11 082	2 312	1 714	—	1 232	—	146	593	1 425	1 039	4 324
1885	2 023	11 981	1 566	2 211	—	526	—	161	405	2 009	1 008	4 579
1890	333	26 922	258	1 896	3 114		625	2 887	2 669	5 604	4 964	551
1891	199	35 330	162	5 083	3 233	445	2 146	5 694	2 756	2 660	5 312	576
1892	148	34 579	99	3 733	4 933	634	707	6 519	2 144	2 711	4 679	
1893	420	30 433	364	3 615	4 001			5 667	2 122	656	5 059	

b) Soda, roh oder krystallisirt.

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	von Grossbritannien	nach den Niederlanden	nach Oesterreich-Ungarn	nach Italien	nach der Schweiz	nach Belgien
1884	6 677	4 639	5 934	1 105	1 719	274	633	139
1885	6 103	5 321	5 538	1 689	1 052	187	802	520
1890	83	4 902	55	761	747	237	637	251
1891	90	7 875	25	719	778	624	494	218
1892	293	3 838	52	301				
1893	242	2 496						

c) Aetznatron.

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	von Grossbritannien	nach Belgien	nach Russland	nach den Niederlanden	nach der Schweiz
1884	3 615	1 642	2 895	32	26	76	1 292
1885	3 262	1 346	2 621	144	37	147	863
1890	710	1 384	550	339	19	110	721
1891	349	3 112	194	945	102	301	890
1892	417	5 819	302	1 861	1 116		998
1893	376	4 913	274	1 880	612		1 171

d) Bikarbonat.

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	von Grossbritannien	nach Russland
1884	457	207	300	30
1885	471	315	312	42
1890	514	287	485	119
1891	370	333	341	95
1892	319	274	308	80
1893	343	253	286	54

Ein- und Ausfuhr nach bezw. von Frankreich[1]).

Jahr	Soda, raff. u. kryst.		Aetznatron		Bikarbonat	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1884	240	1 884	4 686	354	385	57
1885	112	1 019	4 386	496	340	39
1890	1 364	1 854	1 931	164	361	42
1891	495	2 185	1 157	230	547	35

Ein- und Ausfuhr nach bezw. von Oesterreich-Ungarn[2]).

Jahr	Soda, calc.		Soda, roh od. kryst.		Aetznatron		Bikarbonat	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1884	10 948	36	2 231	344	1 631	255	41	2
1885	9 265	75	1 382	538	1 498	122	43	3
1890	1 179	1 273	859	771	692	100	167	7
1891	807	1 048	197	271	1 412	202	1 099	3
1892	1 390	1 063	911	806	690	625	121	3
1893	953	608	95	323	1448	192	104	58

[1]) Tableau général du commerce de la France.
[2]) Oesterreichische Statistik. 289.

Lange.

Natrium.

Geschichtliches. Nachdem schon Lavoisier in den Aetzalkalien Verbindungen von Metallen mit O vermuthet hatte, gelang es Davy 1807, die Metalle vermittelst des elektrischen Stromes darzustellen, wofür ihn die Académie des Sciences mit dem grossen Preis auszeichnete. Gay-Lussac und Thénard zeigten 1808, dass die Zersetzung des NaOH auch durch weissglühendes Fe, Curandau, dass sie durch Kohle in Weissglühhitze bewirkt werden könne. Brunner und Wöhler gingen zuerst vom Na_2CO_3 aus und stellten grössere Mengen durch Dest. aus Hg-Flaschen her.

St. Claire Deville richtete 1885 die Fabrikation des Metalls in der chemischen Fabrik zu Javel ein.

Darstellung. 1. Nach Deville's Angaben werden 30 Thle. scharf getrocknetes Na_2CO_3, 13 Thle. Holzkohle und 5 Thle. Kreide aufs Feinste gepulvert, gemischt und dann noch einmal zusammen gemahlen. Die Kreide wird verwendet, um das Gemenge weniger schmelzbar zu machen. Zur Erhitzung des Gemisches auf Weissglut benutzte man anfangs die eisernen Flaschen, in denen das Hg in den Handel kommt; später ersetzte man dieselben durch schmiedeiserne Röhren von 1,2 m Länge und 10 bis 12 cm innerem Durchmesser (Fig. 84).

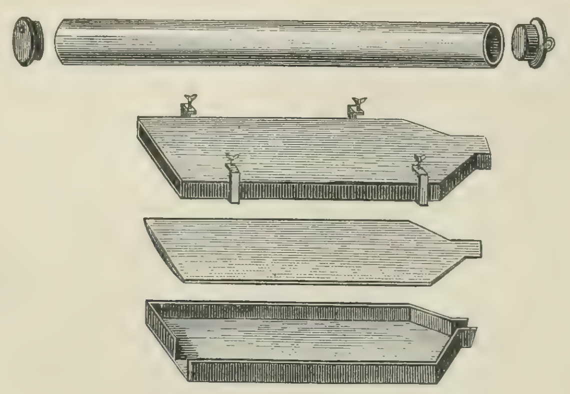


Fig. 84. Natriumdestillationsröhre und Rezipienten.

Die Röhren werden an den Enden durch schmiedeiserne, mit Chamotte gedichtete Stopfen verschlossen, durch deren einen das Ableitungsrohr geführt ist; vor der direkten Einwirkung der Flamme schützt man sie

durch weitere Röhren aus Graphit oder Thon. Die Einrichtung ist so getroffen, dass die Rohrenden aus dem Ofenmauerwerk herausstehen und eine Auswechselung leicht bewirkt werden kann. Die Füllung der Röhren geschieht mit Hülfe einer langen Füllschaufel, die sich der Form der Röhren anpasst; ebenso werden dieselben zu ihrer Entleerung nicht aus dem Ofen genommen, sondern der Rückstand wird mit einer eisernen Krücke herausgezogen. Die Röhren, die etwa 13 kg der Mischung fassen, werden während 6 bis 8 Stunden auf Weissglut erh., und zwar ist die Ausbeute um so besser, je höher die T. gesteigert werden kann. Es entwickelt sich zunächst CO, dann kommen Na-Dämpfe, die kondensirt werden müssen. Hierzu verwendet man nach dem Vorgange von Donny und Mareska flache Rezipienten, die im Verhältniss zu ihrem Inhalt eine sehr grosse Oberfläche haben und dadurch eine plötzliche Abkühlung der in sie gelangenden Na-Dämpfe bewirken. Der Hals der Retorte und des Rezipienten sind in einander eingeschliffen und ohne Dichtung verbunden (Fig. 84). Das verflüssigte Na tropft aus dem Rezipienten in ein darunter gestelltes Gefäss, welches mit O-freiem Oel gefüllt ist. Während nach Donny und Mareska CO- und Na-Dampf bei Weissglut ohne Einwirkung auf einander sind, wirken sie bei niedrigerer T. so auf einander, dass Na_2O und Kohle und Kohlenoxydnatrium $Na_6C_6O_6$, eine stark explosive Masse, entstehen; auch festes und flüss. Na absorbiren CO. Da diese Masse während der Dest. leicht das Uebergangsrohr von der Retorte zum Rezipienten und diesen selbst verstopft, so wird das Austrittsrohr während der Arbeit häufig mit einem glühenden Draht durchstossen und event. der Rezipient ausgewechselt. Die Operation ist beendet, wenn kein Na aus dem Rezipienten tropft und die Na-Flamme, die bisher aus demselben herausbrannte, fast verschwindet. Das rohe Na wird durch Umschmelzen und Abschöpfen der Verunreinigungen gereinigt, manchmal auch umdest.

2. Verfahren von Netto (D.R.P. Nr. 45105). Für die Zersetzung von Na_2CO_3 durch Kohle ist eine sehr hohe T. nöthig; man ist deshalb gezwungen, die Retorten aus Schmiedeisen oder Gussstahl anzufertigen, und kann das billigere Gusseisen nicht verwenden. Nun ist zwar schon von Curandau gezeigt worden, dass sich NaOH mit Kohle bei niedrigerer T. zersetzt; die hygroskopische Eigenschaft desselben, sowie seine Dünnflüssigkeit in der Hitze, die eine innige Vermischung mit dem Reduktionsmaterial verhinderte, und endlich die Erfahrung, dass die Zersetzungs-T. im Lauf der Arbeit immer höher stieg, hatte die Verwendung des Aetznatrons früher verhindert.

Netto (W. J. 1888. 317) fand, dass zwar im Anfang die Zersetzung nach der Gleichung $NaOH + C = Na + H + CO$ vor sich gehe, dass aber der Verlauf der Gesammtreaktion nicht so einfach sei, da sich die Bildung von CO_2 und damit von Na_2CO_3 nicht vermeiden lasse. Die folgende Reaktion veranschaulicht ungefähr den Vorgang:

$$4NaOH + 2C = Na_2CO_3 + Na_2 + 4H + CO.$$

Es ist klar, dass nun zur Zersetzung des entstandenen Karbonats eine zur Weissglut gesteigerte T. nöthig ist; sorgt man aber dafür, dass das Karbonat in dem Masse, wie es sich bildet, abgeführt wird, und verzichtet man auf eine Zersetzung desselben, so wird zwar die Na-Ausbeute geringer, die Reaktion geht aber bei niedrigerer T. von statten. Die eiserne Retorte *f* (Fig. 85), die für die Operation dient,

ist zum Schutze gegen die direkte Wirkung der Flamme mit einem Thonmantel umgeben; sie wird entweder direkt mit Koks gefeuert oder durch Gasfeuerung erh. Die Feuergase treten bei *n* ein, umspülen die vollständig frei stehende Retorte und ziehen oben bei *p* ab; sie heizen noch das Gefäss *a*, in welchem sich die geschmolzene kaustische Soda befindet, und gehen dann in den Fuchs. Die Retorte wird bis auf zwei Drittel ihrer Höhe mit kleinstückiger Holzkohle gefüllt, auf Rothglut erh.; dann lässt man durch den Hahn *b* und Trichter *c* das geschmolzene NaOH aus dem Kessel *a* über die glühenden Kohlen tropfen. Aus dem Vorstoss *k*, der ähnlich geformt ist, wie vorher beschrieben, stösst sofort die Na-Flamme hervor und Na tropft in den vorgesetzten Oelbehälter. Am Boden der Retorte sammelt sich geschmolzenes Na_2CO_3 an, dessen Entfernung bewirkt werden muss, ohne dass die Luft zum Inhalt der Retorte treten kann. Dies geschieht durch Anbringung irgend eines Flüssigkeitsabschlusses, am besten in der in der Fig. 85 gezeigten Weise. Anfangs ist das Ventil *i* geschlossen, hat sich erst Karbonat unten angesammelt, so bleibt es geöffnet und schliesslich läuft geschmolzenes Karbonat unten ab, in demselben Verhältniss wie oben NaOH aufgegeben wird. Alle 12 Stunden werden die Retorten mit frischen Kohlen gefüllt und während der Zeit der Zulauf des Aetznatrons abgestellt. Nach D.R.P. Nr. 52555 wird die eiserne Retorte durch einen Schachtofen ersetzt.

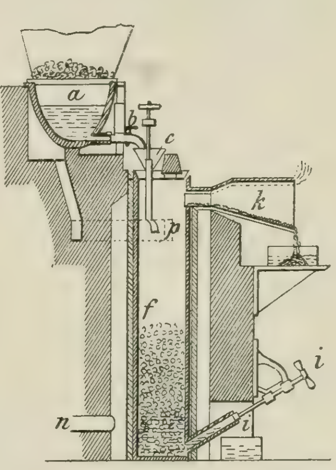


Fig. 85. Apparat von Netto.

3. Verfahren von Castner (D.R.P. Nr. 40415). Bei demselben wird ebenso wie bei dem von Netto der niedrigeren Zersetzungs-T. wegen NaOH verwendet; die Reduktion wird aber nicht durch Kohle, sondern durch „Karbid“ (Kohlenstoffeisen) bewirkt und das Verfahren ist kein kontinuirliches. Je nach der Menge des verwendeten Karbids treten verschiedene Reaktionen ein; es gelingt, fast sämmtliches Natron in Na zu verwandeln, doch ist dies nicht vortheilhaft, vielmehr hat sich als bestes Mischungsverhältniss das der folgenden Gleichung entsprechende herausgestellt: $6NaOH + FeC_2 = Na_2 + 2Na_2CO_3 + 3H_2 + Fe$. Danach ist Bildung von CO ganz vermieden und in der That enthielten die von Mactear untersuchten Gase nur wenige Prozente davon.

Das Karbid wird hergestellt durch Glühen von fein vertheiltem, durch Reduktion aus Fe_2O_3 vermittelst CO oder H erhaltenem Fe mit Pech. Es wird in entsprechender Menge mit kaustischer Soda gemischt und in Tiegeln, welche aus Gussstahl hergestellt sind und etwa 5,6 kg Natron fassen, auf schwache Rothglut erh. Die Tiegel kommen erst in den eigentlichen Destillationsofen, wenn die Schmelze ruhig fliesst; da das Karbid durch seine spec. Schwere in der geschmolzenen Masse fein vertheilt bleibt, so geht die Dest. (bei etwa 800°) gleichmässig vor sich, und da sich kein CO bildet, kommen keine Verstopfungen

vor und das erhaltene Na ist rein. Das erste Erhitzen dauert etwa 1/2 Stunde, die ganze Operation durchschnittlich 1 1/2 Stunden.

4. Das elektrolytische Verfahren von Castner (D.R.P. Nr. 58121) bezweckt ebenfalls die Zersetzung von NaOH. Die negative Elektrode ist central im Bade angeordnet und wird in einer Einsenkung des Bodens durch erstarrtes NaOH in ihrer Lage gehalten. Die positiven Elektroden sind rings um die negative gestellt; über die Kathode ist ein oben geschlossener eiserner Cylinder gestülpt, so dass dessen verlängerter, aus Siebgaze gebildeter Mantel dieselbe umhüllt. Für eine gute Ausbeute ist es nöthig, dass die T. des Bades nicht über 330° steige und dass Elektrodengrösse und Stromstärke für einander passend gewählt seien. Das Na-Metall sammelt sich auf dem geschmolzenen NaOH in dem eisernen Kessel und wird durch gelegentliches Ausschöpfen entfernt; Wasserstoffgas, das neben Na an der negativen Elektrode entsteht, kann durch den Deckel des Kessels entweichen.

5. Elektrolytische Zersetzung von Kochsalz nach Grabau (W. J. **1888**. 312; **1890**. 370; **1891**. 229) (D.R.P. Nr. 41494, 51898 und 56230). Nach Grabau sind die vielfachen Versuche zur elektrolytischen Zersetzung von NaCl ohne Erfolg geblieben, weil das entstehende Na sich sofort mit überschüssigem NaCl zu dem durch H. Rose und Bunsen bekannt gewordenen Subchlorid verbindet und dieses sich zum Theil an der Oberfläche der Schmelze oxydirt, zum Theil durch das am anderen Pol ausgeschiedene Cl wieder in NaCl verwandelt. In seinem ersten Patent giebt Grabau dem negativen Pol die Form einer unten offenen, oben geschlossenen Glocke und lässt diese vollständig in die Schmelze eintauchen. Das Metall scheidet sich nur in der Glocke aus, sammelt sich oberhalb der Schmelze und verdrängt diese schliesslich ganz aus der Glocke; die Wiedervereinigung mit dem gleichzeitig entstehenden Cl ist durch diese Anordnung ausgeschlossen. Nun werden aber die Glocken, seien sie aus Porzellan oder Chamotte angefertigt, bei der praktischen Durchführung des Verfahrens sehr stark angegriffen. Grabau glaubt dies weniger der Einwirkung des Na, als der Leitung des Stromes durch die Polzellenwand zuschreiben zu sollen; er hat deshalb einen Apparat konstruirt, bei dem diese Leitung dadurch ausgeschlossen ist, dass der untere Rand der glockenförmigen Polzelle *B* nach oben bis über den höchsten Punkt *N* der Kochsalzschmelze geführt ist (Fig. 86). Dadurch bleibt der Raum zwischen der Polzellenwand *p* und der aufwärts geführten Wand *w* von Schmelze frei und eine elektrische Leitung zwischen der innerhalb und ausserhalb der Polzelle befindlichen Schmelze ist unmöglich geworden. Das Bad *A* steht in einem Luftbad *L* und dieses wird durch Generatorgase, welche durch den Raum *G* geführt werden, geheizt. Die positiven Kohlenelektroden *C* sind um die Glocke herum angeordnet. Die Glocke ist fest verbunden mit dem hohlen eisernen Körper *E*, welcher den negativen Pol bildet und mit der Schmelze durch die Stange *n* in gut leitende Verbindung gebracht ist. Durch die Bohrvorrichtung *H* werden etwaige Verstopfungen aufgehoben. Das sich in der Glocke sammelnde Na ist spezifisch leichter als die Kochsalzschmelze, es steigt also in der Glocke über den höchsten Stand *N* der Schmelze und fliesst schliesslich in dem Masse, wie es sich bildet, durch *a* nach *M* und in das mit

Petroleum gefüllte Gefäss *S*. Durch *c* kann *M* mit indifferentem Gas gefüllt werden. Das am positiven Pol frei werdende Cl wird durch *d* abgeführt; frisches NaCl wird von Zeit zu Zeit durch *e* nachgefüllt.

Bei Verwendung von reinem NaCl soll die Ausbeute sehr schlecht sein, weil die Schmelz-T. zu hoch liegt. Eine Herabsetzung derselben

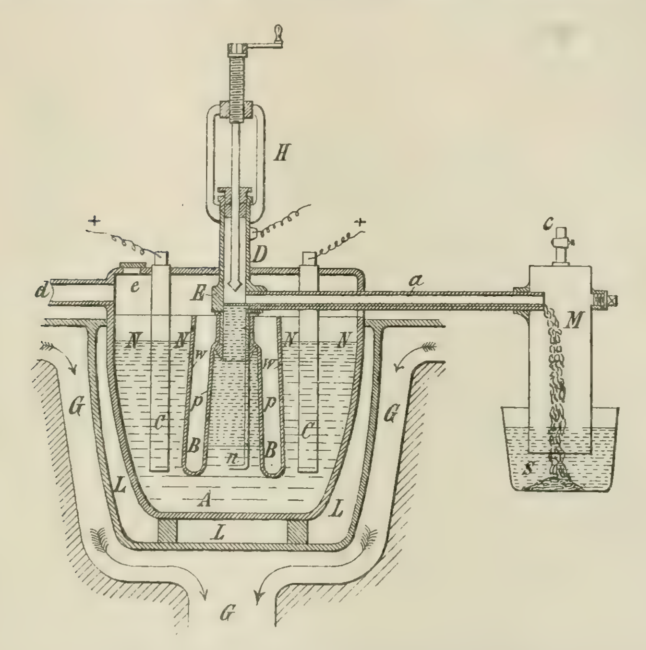


Fig. 86. Apparat von Grabau zur elektrolytischen Zersetzung von NaCl.

durch Zufügung von KCl und $SrCl_2$ zur Schmelze soll die Ausbeute bedeutend steigern. Statt des $SrCl_2$ kann man auch $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ anwenden, doch sollen dieselben nicht so gut wirken. Als beste Verhältnisse werden genannt: 3 Aeq. NaCl, 3 Aeq. KCl, 2 Aeq. $SrCl_2$. Bei Weglassung des KCl aus dem Bade soll die Ausbeute, die vorher 95 % der dem Faraday'schen Gesetz entsprechenden Metallmenge betrug, auf unter 50 % fallen. Das aus dem Dreisalzgemisch ausgeschiedene Metall ist fast reines Na; es ist frei von Sr und enthält nur etwa 3 % K.

Betriebsresultate. Nach Mactear (W. J. **1887**. 461) betrug die Ausbeute nach dem alten Deville'schen Verfahren 40 % der Theorie und die Herstellung von 1 kg Na kostete:

Abnutzung der Oefen, Tiegel u. s. w.	5,30 Mk.
Verlust an Material	2,70 „
Arbeit	2,15 „
Heizung	1,10 „
	11,25 Mk.

Nach dem Verfahren von Netto erfordert 1 t Na zur Darstellung (W. J. **1889**. 275):

10 t Aetznatron,
1,2 t Gusseisen für Retorten,
12 t Koks für Heizung und
1,5 t Reduktionskohle.

Jede Retorte liefert täglich 37 bis 42 kg Na und im Ganzen, bis eine Auswechselung erforderlich wird, etwa 750 kg.

Für das Verfahren von Castner macht Mactear (W. J. **1887**. 463) folgende Angaben. Ein Ofen mit drei Retorten wird täglich mit 268,7 kg NaOH beschickt und liefert 44,7 kg Na und 232,8 kg wasserfreie Na_2CO_3. Die Abnutzungen der Tiegel und des Ofens sind unbedeutend. 200 Operationen sollen mit denselben Geräthschaften ausgeführt werden können und die Erneuerungskosten auf 45 Pf. für 1 kg Na zu veranschlagen sein.

268,7 kg Aetznatron	71,00	Mk.
55,9 kg Carbid	6,40	„
Arbeit	20,00	„
Heizung	17,00	„
Kosten für Umwandlung von 232 kg Soda in Natronhydrat	20,00	„
	134,40	Mk.
Für 177,2 kg wiedergewonnenes Aetznatron ab	46,40	„
44,7 kg Na kosten also	88,00	Mk.
1 kg Na kostet ungefähr 2,00 Mk.		

Eigenschaften. Na; AG. 23; ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall vom SG. 0,972 bei 15° (Gay-Lussac und Thénard). Es ist bei —20° ziemlich hart, bei 0° sehr dehnbar, bei gewöhnlicher T. von Wachsweiche, bei 50° weich, bei 90° völlig flüss., es siedet bei 742°. Na kann seiner leichten Oxydirbarkeit wegen nicht frei an der Luft, sondern nur unter Flüss. aufbewahrt werden, die selbst keinen O enthalten: dazu dient meist Petroleum. Im Laufe der Zeit überzieht es sich mit einer unansehnlichen, nicht metallischen Kruste, zu deren Entfernung Rosenfeld die Behandlung mit einem Gemenge von Petroleum und Amylalkohol empfohlen hat. Zur Aufbewahrung soll man dem Petroleum 0,5 bis 1% Amylalkohol zufügen. Vaubel wendet Vaselinöl an.

Anwendung. Na dient zur Darstellung von Al, Mg und Si und zur Herstellung einiger organischer Verbindungen.

Wirthschaftliches. Solange die Darstellung von Mg und Al auf elektrolytischem Wege nicht gelungen war, ist eine nicht unbedeutende Menge für die Darstellung dieser Metalle benutzt worden, nachdem aber beide Metalle in grossen Mengen durch elektrolytische Zersetzung von Chlormagnesium bezw. Thonerde gewonnen werden, hat die Fabrikation von Na an Bedeutung verloren.

Lange.

Salzsäure.

Geschichtliches. Die reine wässrige Salzsäure wird zuerst von Basilius Valentinus im 15. Jahrh. als Spiritus salis erwähnt; Glauber hat zwar das salzsaure Gas dargestellt, aber erst Priestley sammelte es über Hg auf und beschrieb 1772 seine Eigenschaften. Davy bewies 1810, dass das salzsaure Gas aus Cl und H besteht — Chlorwasserstoff.

Vorkommen. HCl ist ein Bestandtheil der gasförmigen Auswürfe der Vulkane; wässerige HCl findet sich in Quellen, die auf vulkanischem Gebiet entspringen, und kommt in sehr geringer Menge und verd. Zustande im Magensafte vor und spielt hier eine sehr wichtige Rolle bei der Verdauung.

Gewinnung. HCl wird als Nebenprodukt bei der Sulfatfabrikation gewonnen. Neuerdings hat der Kampf der Leblanc-Soda gegen die Ammoniaksoda eine ganze Reihe von Vorschlägen zur Darstellung der HCl aus $CaCl_2$, $MgCl_2$ und NH_5Cl gezeitigt, die bei der Darstellung von Cl besprochen werden sollen.

Nach D.R.P. Nr. 47990 der Société Daguin et Co. soll HCl erhalten werden durch Einleiten eines Gemenges von SO_2 und Luft in eine Lsg. von $MnCl_2$ und NaCl, die im Kubikmeter 270 kg $MnCl_2$ und 250 kg NaCl enthält:

$$2\,NaCl + MnCl_2 + SO_2 + O = MnSO_4 + 2\,NaCl + 2\,HCl;$$
$$MnSO_4 + 2\,NaCl + 2\,HCl = Na_2SO_4 + MnCl_2 + 2\,HCl.$$

Das entweichende HCl-Gas muss kondensirt, in H_2O gelöst werden.

In gleicher Weise sollen $CaCl_2$ und $MgCl_2$ verarbeitet werden.

Kondensation. Hauptbedingungen einer guten Kondensation sind: genügende Menge H_2O, grosse Berührungsfläche und Abkühlung der Gase. Da man in der Praxis nur beschränkte Mengen H_2O in Rücksicht auf die Stärke der zu erzielenden Säure anwenden kann, so muss man Sorge tragen, dass das H_2O, bis es zu starker Säure wird, einen langen Weg zu durchlaufen hat, dass ihm auf diesem häufige Gelegenheit zu inniger Berührung mit dem Gase gegeben ist und dass die stärkste Säure stets mit den reichsten Gasen zusammentrifft, so dass die Gase, welche nur noch geringe Mengen HCl enthalten, mit reinem H_2O in Berührung kommen. Während Smith die Abkühlung der Gase den Schlüssel zu jeder guten Kondensation nennt, will Schlösing (E.P. **1878**. Nr. 643) durch Anwendung von heissen Gasen eine so viel bessere Kondensation erzielen, dass man die Absorptionsthürme auf ein Zehntel bis ein Zwanzigstel ihrer sonstigen Höhe verkleinern kann. Hurter (im Auszug Ch. Ind. **1891**. 21) hat vor der Society of Chemical Industry 1890 eine Theorie entwickelt, nach welcher durch vorläufige

Abkühlung der Gase nicht so viel gewonnen wird, als man bisher annahm; er beweist aber auch, dass die vorläufige Abkühlung dann geboten ist, wenn das Gas relativ viel Wasserdampf enthält. Hurter berechnet, dass die bei der Vereinigung von 1 g H_2O mit 0,333 g HCl (zu 25 %iger Säure) entwickelte Wärme genügt, um das 10000fache Gewicht HCl um 1° zu erw.

In der Praxis kühlt man die Gase immer möglichst weit ab, ehe man sie in direkte Berührung mit dem H_2O bringt. Die Art der Kondensationseinrichtung ist verschieden, je nachdem das HCl-Gas mit Feuerluft gemischt ist (Flammofen), oder nur wenig Luft enthält (Schale), oder endlich mit viel Luft gemischt ist (Muffelofen); indessen spricht bei der Wahl die Landesgewohnheit offenbar viel mit, denn während in Deutschland, Frankreich, Oesterreich und Belgien hauptsächlich Apparate aus Thon angewendet werden, macht man dieselben in England fast ausschliesslich aus Sandstein.

Wir geben im Folgenden (Fig. 87) Skizze und Beschreibung einer Kondensationsanlage, wie sie der österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig baut.

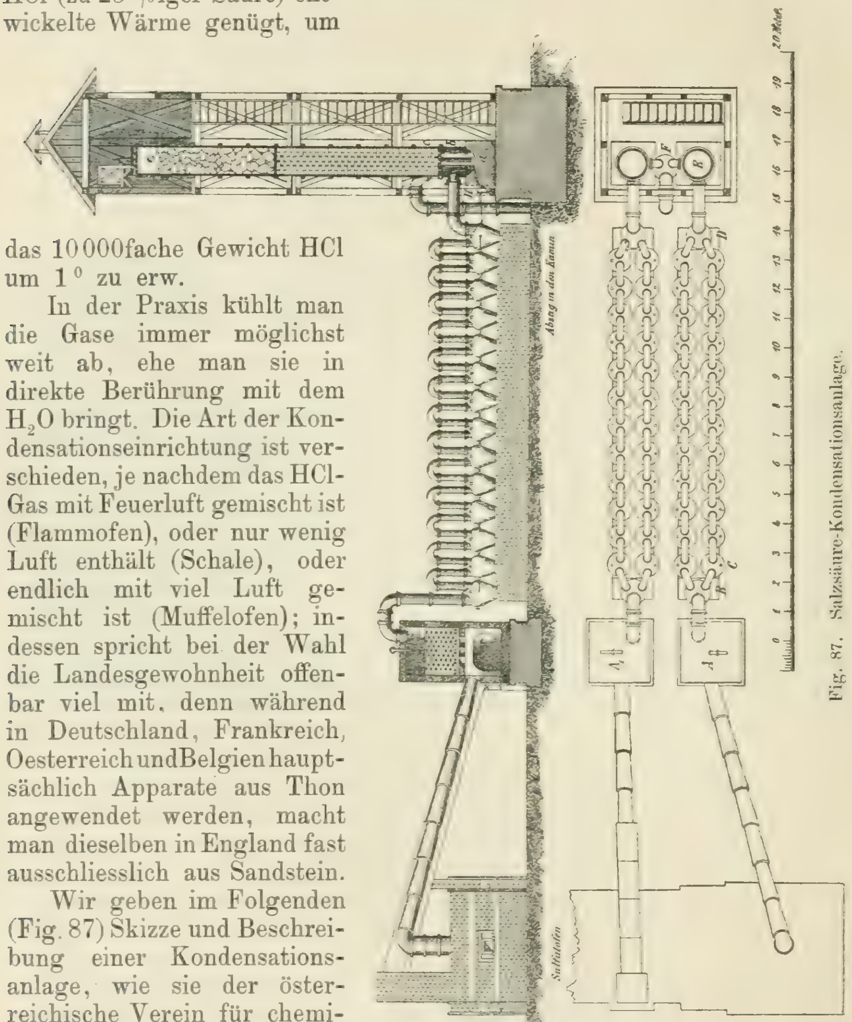


Fig. 87. Salzsäure-Kondensationsanlage.

Die HCl aus Schale und Herd des Muffelofens werden getrennt abgeführt, weil die aus der Schale entwickelte HCl reiner und konzentrirter ist und deshalb eine bessere, vor allem von H_2SO_4 freiere und starke HCl für den Verkauf ergibt, während die unreinere Ofensäure in der Fabrik verarbeitet wird. Die Leitung von der Schale ist aus Thonröhren zusammengekittet (Details über die Verbindung der Röhren und den Aufbau der Apparate in Lunge, Sodaindustrie 1879. II, 195 ff.); der erste Theil der Gasleitung vom Ofen dagegen ist aus Sandstein-

platten zusammengesetzt, und erst nachdem sich die Gase abgekühlt haben, sind Thonröhren verwendet. In einigen Fabriken wendet man sogar eiserne Röhren an, die natürlich die Wärme sehr gut leiten, aber da, wo sie zu kalt werden (100° und darunter), von der Säure (und zwar hauptsächlich von H_2SO_4, die weniger flüchtig ist) stark angegriffen werden; in anderen Fabriken wird die Säure durch unterirdische Kanäle vom Ofen fortgeführt und dadurch auf eine nennenswerthe Abkühlung verzichtet. Jede der beiden Gasleitungen mündet dann unten in ein aus Sandsteinplatten hergestelltes Thürmchen (*A* und A_1), welches mit Chamottesteinen lose ausgesetzt ist und dessen Füllung durch wenig H_2O feucht gehalten wird (Vorster in Schalke lässt über den Thurm

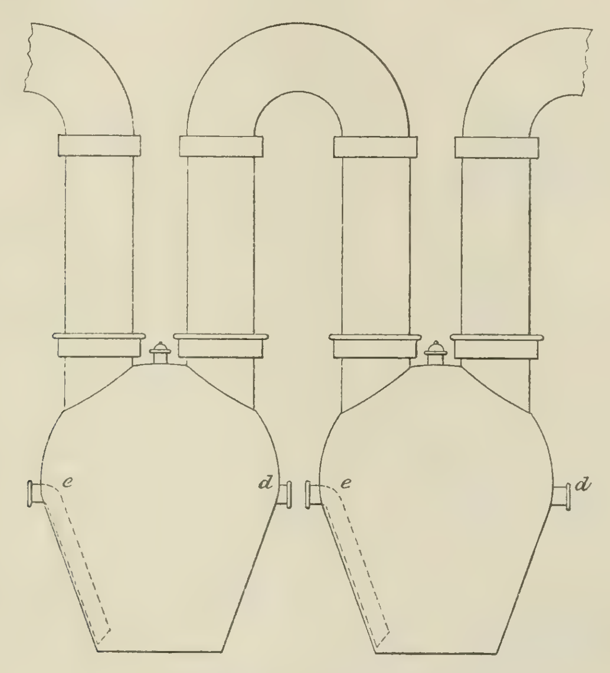


Fig. 88. Verbindung der Salzsäure-Kondensationstöpfe.

Lsg. von $BaCl_2$ zur Entfernung der H_2SO_4 fliessen, und sorgt durch genügend hohe T. im Thurm dafür, dass keine Kondensation eintrete (D.R.P. Nr. 50510). Die hier kondensirte Säure hält einen grossen Theil der H_2SO_4 der Gase zurück, und ausserdem bewirken die Thürmchen eine weitere Abkühlung derselben. Beide Gasleitungen werden dann zwar getrennt, aber in ganz gleicher Weise weitergeführt. Bei *B* theilt sich der Gasstrom und gelangt durch die Töpfe *C* (Bombonnes, Tourills) und den Vereinigungstopf *D* nach dem Kondensationsthurm *E*. Dieser besteht in der Zeichnung aus 12 Muffenröhren aus Thon von je etwa 1 m Durchmesser und gleicher Höhe, welche sich auf einen Sandsteinklotz *a* mit mittlerer schalenförmiger Vertiefung aufsetzen. Die Röhren sind in den Muffen, sowie auf dem Untersatz mit einem Kitt aus Theer und Thon abgedichtet. Ueber dem untersten Rohr *b*, in welches die Gase eintreten, liegt eine durchlochte Thon-

platte, und darauf sind Thonschalen aufgebaut bis zur Hälfte oder zwei Dritteln der ganzen Thurmhöhe, der Rest ist mit grossen Koksstücken gefüllt. Der letzte Ring, aus dem die Gase seitlich austreten und abwärts durch den Topf *F* nach dem Schornstein gehen, ist oben geschlossen durch einen Deckel, dessen central angeordnete Löcher eine gleichmässige Vertheilung des durch ein Segner'sches Wasserrad ausfliessenden H_2O ermöglichen (s. Fig. 89).

Das im Thurm herunterlaufende H_2O wird durch die grosse Oberfläche des Füllmaterials in innige Berührung mit dem entgegenkommenden Gase gebracht und reichert sich dadurch an HCl an. Es ist ein Vorzug der Koksthürme, dass sie selbst bei einmal versagendem H_2O-Zulauf so viel Flüss. in den Poren enthalten, dass noch reichliche Absorption stattfinden kann, oder was dasselbe ist, dass in ihnen Unregelmässigkeiten in der Zusammensetzung der Gase ausgeglichen werden. Die immer noch verhältnissmässig dünne Säure (ca. 8° Bé.) fliesst durch einen in den Sandstein *a* gebohrten Kanal zunächst durch das Glasgefäss *H*, in welchem sie durch ein Aräometer stetig auf ihre Konzentration geprüft wird, nach dem Vereinigungstopf *D* und von da durch beide Topfreihen *C*. Die Töpfe (Fig. 88) haben für den Eintritt und Austritt der wässerigen Säure Stutzen *d* und *e*, welche durch Glasröhren in entsprechender Weise mit den Stutzen *e* und *d* der benachbarten Töpfe verbunden sind. Da die salzsauren Gase durch die Töpfe streichen, so findet hier Oberflächenkondensation statt, und da dadurch, dass die stärkste, unten stehende Säure des letzten Topfes oben in den vorletzten und so fort bis in den ersten Topf tritt, die schon starke und deshalb weniger gut absorbirende Säure von den stärksten Gasen getroffen wird, so erhält man bei *B*, dem Ende des Säurelaufes, verkaufsfähige Säure von 20 bis 22° Bé. — Kondensationstöpfe von H. Wimpf (D.R.P. Nr. 58413) sollen durch eine Scheidewand, wie aus der Fig. 90 ersichtlich, innigere Berührung der Gase mit dem H_2O hervorbringen. Nach mehrjährigem Betrieb verhindert häufig eine Fettschicht die Oberflächenkondensation in den Töpfen. Statt der Töpfe wendet man in England meist wenige Sandsteintröge an, die nicht zur Konzentration der Säure, sondern zur Abkühlung der Gase dienen. Die Thürme, welche ebenfalls aus Sandsteinplatten zusammengesetzt oder aus Ziegeln in Theer gemauert werden, müssen hier die ganze Arbeit der Kondensation leisten; sie werden deshalb viel höher (bis zu 36 m) gebaut. Meist schliesst sich noch ein Waschthurm an, der nur ganz schwache Säure liefert, die wegläuft oder für Fabrikzwecke dient. Die mit Erfolg bei der HNO_3-Fabrikation angewendeten Plattenthürme von Lunge und Rohrmann werden von

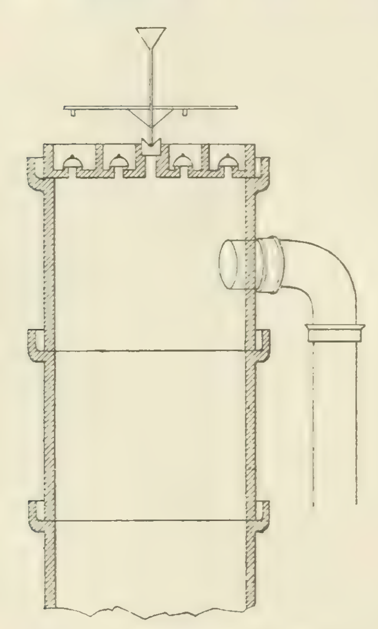


Fig. 89. Wasservertheilung über den Salzsäure-Thurm.

ersterem auch für die HCl-Kondensation empfohlen. Douglas Hermann beschrieb 1890 einen Kondensationsthurm, der aus konischen Glasröhren zusammengesetzt ist, deren jede einen Rost trägt und mit Glasstreifen gefüllt ist; jeder Ring wird einzeln aufgehängt, um ein Zerdrücken durch die Last zu verhindern. Glasröhren hat man auch für die Leitung der Ofengase der guten Wärmeleitung wegen benutzt.

Zum Heben der Salzsäure benutzt man Membranpumpen mit Ventilgehäusen aus Hartgummi oder die Pumpe von Ernst March Söhne in Charlottenburg, die ganz aus Thon konstruirt ist. Kuhlmann hat für den Zweck den folgenden Apparat (Fig. 91) konstruirt.

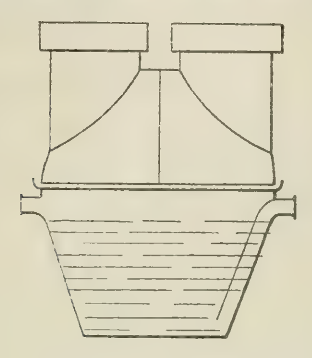


Fig. 90. Salzsäuretopf von Wimpf.

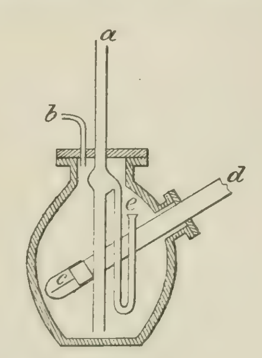


Fig. 91. Kuhlmann's Drucktopf.

Der fest verschlossene Thontopf hat ein bis auf den Boden reichendes Steigrohr *a*, an welches ein U-Rohr *e* angeschlossen ist. Während die Luft bei *b* ein- und durch *e* nach *a* ausströmt, füllt sich das Gefäss aus einem etwas höher stehenden Reservoir durch *d*. Steigt die Säure über die freie Oeffnung von *e*, so wird zunächst Luft und HCl durch *a* entweichen; hat aber die Säure den höchsten Punkt des Rohres *e* erreicht, so füllt sich das Rohr *e* durch Heberwirkung, die Luft kann dann nicht mehr frei austreten und es entsteht Druck, durch welchen das Ventil *c* geschlossen und die Flüssigkeit in *a* zum Steigen gebracht wird. Nach der Entleerung beginnt das Spiel selbstthätig von neuem. Zur Leitung der wässerigen Säure dienen Muffenröhren von 30 mm Durchmesser, die in den Muffen durch je einen eingepressten Gummiring gedichtet werden.

Zum Transport der Salzsäure benutzt man Glasballons, die mit Stroh in Weidenkörbe eingesetzt sind; dieselben dürfen für Einzelbeförderung auf der Eisenbahn nicht mehr als 75 kg Brutto wiegen. Für den Versandt grösserer Mengen benutzt man auch grosse Thontöpfe, die fest auf Eisenbahnwagen verankert sind, oder auch Holzbütten, die durch einen Theer- oder Guttaperchakitt gedichtet und gegen den Angriff durch die Säure geschützt sind.

Reinigung. Zur Befreiung von As wird die Säure entweder mit H_2S oder mit Schwefelbaryum behandelt. Nach Duflos soll man durch Einlegen von Cu-Streifen As ausscheiden; Bettendorf fällt mit Zinnchlorür; Beckurts empfiehlt fraktionirte Dest. mit Eisenchlorür; d'Andria reinigt mit gefälltem Schwefelzink.

Die H_2SO_4, von der die Schalensäure 0.1 bis 0,2 %, die Ofensäure 2 bis 3 % enthält, wird durch Behandeln mit $BaCl_2$ entfernt, wobei zu berücksichtigen ist, dass sich dieses in der konz. HCl nur sehr wenig löst und deshalb durch starkes Schütteln oder Rühren in der Flüss. suspendirt erhalten werden muss. Durch Anwendung von Schwefelbaryum entfernt man die H_2SO_4 zugleich mit dem As.

Fast immer ist in der Salzsäure Se, und besonders beim Vermischen von Ofen- und Schalensäure scheidet sich dasselbe äusserst fein vertheilt aus und färbt die ganze Säure roth. Es wird mit dem As entfernt.

Zur Darstellung reiner Säure wird die von As befreite rohe Säure entweder direkt aus Glasretorten dest. oder auch durch Zufliessenlassen von starker H_2SO_4 aus ihr HCl entwickelt und dieser in H_2O absorbirt.

Untersuchung. 1. Chlorwasserstoff. Man titrirt die Gesammtsäure und bringt die nach 2 bestimmte H_2SO_4 in Abzug.

2. Schwefelsäure. Die Säure wird beinahe, aber nicht ganz mit H_2SO_4-freier Soda neutralisirt und dann wie gewöhnlich mit $BaCl_2$ gefällt.

3. Freies Chlor gibt sich beim Erwärmen durch den Geruch resp. in der verd. Säure durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier zu erkennen.

4. Eisen wird nach der Reduktion durch Zn und nach Zusatz von Mangansulfat mit Chamäleon titrirt.

5. Schweflige Säure wird zu H_2SO_4 oxydirt und die erhaltene Gesammt-H_2SO_4 bestimmt; aus dieser und der ursprünglich vorhandenen berechnet sich die SO_2.

6. Arsen. Man reduzirt etwa vorhandenes Arsenpentachlorid durch anhaltendes Einleiten von SO_2 und fällt durch einen Strom H_2S As_2S_3 aus. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, auf dem Filter in NH_3 gelöst, die Lsg. in einem tarirten Porzellan- oder Glasschälchen verdunstet und das As_2S_3 bei 100° getrocknet und gewogen. 1 g As_2S_3 entspricht 0,60975 g As oder 0,80488 g As_2O_3.

Spezifische Gewichte von reiner Salzsäure bei 15° reduzirt auf luftleeren Raum. Nach Lunge und Marchlewski.

SG.	Grad Baumé	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure %					
		HCl	18gräd. Säure	19gräd. Säure	20gräd. Säure	21gräd. Säure	22gräd. Säure
1,005	0,7	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25
1,010	1,4	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04
1,020	2,7	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67
1,030	4,1	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38
1,040	5,4	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06
1,050	6,7	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74
1,060	8,0	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44
1,070	9,4	14,17	50,35	47.31	44,14	42,11	40,04
1,080	10,6	16,15	57,39	53,92	50,31	47,99	45,63
1,090	11,9	18,11	64,35	60,47	56,41	53,82	51,17
1,100	13,0	20,01	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54
1,110	14,2	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,94
1,120	15,4	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31
1,130	16,5	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76
1,145	18,0	28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51
1,152	19,0	29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63
1,163	20,0	32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70
1,171	21,0	33,65	119,58	112.35	104,82	100,00	95,09
1,180	22,0	35,39	125,76	118,16	110,24	105,17	100,00
1,190	23,0	37,23	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20
1,200	24,0	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51

Eigenschaften. HCl; MG. 36,5; mit 97,26 % Cl und 2,74 % H. Trockener HCl ist ein farbloses Gas vom SG. 1,2596, das unter Anwendung von Kälte und Druck zu einer Flüss. verdichtet werden kann; diese hat bei 12,5° eine Spannung von 40 Atm., bei 0° 26,2 Atm. und bei —40° 7,7 Atm.

Die wässerige Säure ist farblos, im konz. Zustande raucht sie an der Luft. Beim Erwärmen verliert die Säure Gas und H_2O und wird schwächer, bis sie das SG. 1,101 erreicht hat; sie kocht dann bei 110° und dest. unverändert. An der Luft verliert die konz. HCl ebenfalls Gas und es bleibt eine verd. Säure zurück, deren Konzentration sich nach der T. richtet.

HCl löst die meisten Metalle und Metalloxyde unter Bildung von Chloriden. Mit den Superoxyden bildet sie Chloride und freies Cl.

Kryst. Glaubersalz wird durch einen Strom von HCl-Gas bei gewöhnlicher T. vollständig in NaCl und H_2SO_4, entwässertes Na_2SO_4 bei Dunkelrothglut in demselben Sinne zersetzt.

Anwendung. HCl dient hauptsächlich zur Fabrikation von Cl, Chlorkalk und chlorsaurem Kali, ferner aber auch zur Darstellung von Salmiak und anderen Chloriden, zur Reinigung der Knochenkohle von Gyps, zur Fabrikation von Knochenleim, Superphosphat, Phosphor, in der Verzinkerei zum Beizen von Metallen, zur Darstellung von CO_2 und Bikarbonat, zur Extraktion von Cu-Erzen und zu anderen metallurgischen Zwecken, in der Färberei und Zeugdruckerei, zur Zersetzung alkalischer Schmelzlaugen in der Theerfarbenindustrie. Sie hat eine Zeit lang Anwendung gefunden zur Regenerirung von S aus Sodarückständen und zur Zersetzung von Thomasschlacke. Reine HCl wird als Arzneimittel benutzt.

Wirthschaftliches und Statistik. In der Kindheit der Sulfatfabrikation liess man den HCl einfach in die Luft entweichen, als aber die Sulfatproduktion sich immer mehr ausbreitete, machte sich die Wirkung des HCl auf die Vegetation in so ausgedehnter Weise geltend, dass die vielen Entschädigungsklagen der Anwohner die Fabrikanten zwangen Mittel und Wege zu finden, die Schäden zu mässigen (Lunge, Sodaindustrie **1879.** 2. 161 ff., Soc. Ch. Ind. **1892.** 120 ff.). Man baute hohe Schornsteine und hoffte, die HCl derartig zu verd., dass sie ohne Einfluss auf den Pflanzenwuchs bliebe; so erhoben sich die hohen Schlote in Newton und Lancashire, und der ca. 150 m hohe Schornstein in St. Rollox erinnert noch heut an jene Zeit. Sehr bald ergab sich das Vergebliche der Versuche, denn die HCl senkte sich als dichter Nebel zur Erde und der Umkreis, in dem sie der Vegetation schadete, vergrösserte sich nur noch; es blieb nur noch der Weg, das HCl-Gas möglichst in wässerige HCl zu verwandeln. Es muss hier hervorgehoben werden, dass die Fabrikanten kein anderes Interesse daran hatten, die HCl zu kondensiren, als die steten Beschwerden und Entschädigungsklagen ihrer Nachbarn zum Schweigen zu bringen. Damals war die HCl werthlos, weil man keine Verwendung für dieselbe hatte; die Fabrikanten mussten sich grosse Kosten machen, die sich nicht durch das gewonnene Produkt bezahlt machten, sondern dem Sulfat voll zur Last fielen. Man that also nur das Allernothwendigste und auch dies gar nicht in der Absicht, sämmtliche HCl zu kondensiren. Die Gase wurden durch lange Kanäle geleitet, durch welche in entgegengesetzter Richtung H_2O floss; da eine Absorption hier nur durch Oberflächenwirkung und auch recht unvollkommen stattfand, so erhielt man ganz schwache HCl, die in die Flussläufe geführt wurde, und der grösste Theil der Gase ging nach wie vor durch den Schornstein in die Luft. Erst durch Gossage wurde 1836 der wichtigste Schritt für die Kondensation der HCl durch Erfindung der Koksthürme, in denen das HCl-Gas mit H_2O in innige Berührung kommt, gemacht. Indessen verstummten die Klagen nicht, denn einmal war der Bedarf an HCl immer noch ein geringer, andererseits wurden die Thürme unzweckmässig gebaut und bedient, und schliesslich war inzwischen die Produktion derart gestiegen, dass, wenn auch relativ weniger HCl in die Luft entwich, die absolute Menge sich kaum verringert hatte. Da griff denn in zwei Ländern die Gesetzgebung ein, und zwar auf ganz verschiedene Weise. In Belgien glaubte man in den Flammöfen die grösste Gefahr für eine gute Kondensation zu sehen und machte 1855 die Muffelöfen für den Sulfatbetrieb obligatorisch und, wie es schien, mit gutem Erfolge. Chandelon konstatirte in denselben vier Fabriken folgende Ausbeuten an HCl für 100 kg Salz

	1870	1855
I.	174,7 kg	108,8 kg
II.	146,57 „	74,5 „

	1870	1855
III.	117,0 kg	58,7 kg
IV.	113,0 „	74,5 „

In England ging man auf anderem Wege vor. Erfahrungsgemäss hatte man festgestellt, dass man bei Anwendung von Koksthürmen und bei genügend sorgfältiger Arbeit 95% sämmtlicher HCl leicht kondensiren könne. Das 1863 votirte Gesetz „Alkali act“ verlangte also von den Fabrikanten nicht Unmögliches, wenn es vorschrieb, dass dieselben nur 5% der HCl unabsorbirt in den Schornstein schicken dürften, andererseits aber schützte es die Industrie gegen übertriebene Klagen der Nachbarschaft. Für die Wirkung des Gesetzes sprechen am deutlichsten die Zahlen, welche der Regierungsinspektor Dr. Angus Smith feststellte. Während vor der Annahme des Gesetzes sich der durchschnittliche HCl-Verlust auf 16% belief, häufig aber bis zu 40% stieg, betrug derselbe ein Jahr nach dem Inkrafttreten des Gesetzes 1,28%; im zweiten Jahre 0,88 und im dritten nur 0,73%. Da diese Resultate berechnet wurden aus der Untersuchung der Gase vor dem Eintritt in die Kondensation und beim Austritt aus derselben, so sind die Zahlen nicht absolut genau, denn es ist die HCl nicht berücksichtigt, welche gelegentlich aus den Arbeitsöffnungen entweicht, ebensowenig diejenige, welche mit dem fertigen Sulfat aus dem Ofen gezogen wird, und schliesslich auch nicht die Menge, welche bei der Arbeit in Muffelöfen durch Undichtheiten der Muffel sich der Kondensation entzieht. Um auch die durch den Schornstein in die Luft entweichenden Gase unter Kontrole zu stellen, wurde bei Revision des Gesetzes 1874 zusätzlich bestimmt, dass die den Schornstein verlassenden Gase nur 0,2 grains HCl im Kubikfuss (0,454 g im Kubikmeter) enthalten dürfen. Die Rauchgase der Fabriken enthalten jetzt 0,18 bis 0,25 g HCl im Kubikmeter und im Verhältniss zu der verdichteten HCl entwichen in den Jahren 1885 bis 1890 unabsorbirt: 2,39; 2,13; 1,99; 1,96; 1,94; 1,95%. Gleichzeitig wurde bestimmt, dass alle anderen schädlichen Gase, wie: SO_3, SO_2, HNO_3 oder andere Stickstoffoxyde, H_2S und Cl durch die besten praktisch durchführbaren Mittel am Entweichen verhindert werden sollten. Eine neue Amendirung der Alkali act spezifizirte 1881 die unter Kontrole gestellten Fabriken, nämlich: Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Chlor-, Sulfat-, Ammoniak-, Salz- und Cementfabriken. 1890 standen 1034 Werke unter dem Gesetz, davon nur 133 Alkaliwerke; 1893 betrug die Anzahl der kontrolirten Fabriken 1173. Fletcher befürwortet eine „Acid act“, die nicht die Fabriken, sondern die Gase, die als schädlich gelten sollen, registrirt und sie sämmtlich unter das Gesetz stellt.

Für Deutschland bestehen keine speziellen gesetzlichen Vorschriften; zwar sind solche nach Hasenclever zeitweilig erwogen worden, man hat den Gedanken aber wieder fallen lassen. Da hier nirgends eine derartige Anhäufung solcher Fabriken in einem Distrikt besteht, wie in England, und es im eigenen Interesse eines jeden Fabrikanten liegen muss, so vollständig als möglich zu kondensiren; denn die HCl ist hier längst nicht mehr das werthlose Nebenprodukt, sondern spielt eine grosse Rolle in der Rentabilitätsberechnung der Sodafabriken. In dem gleichen Masse wie die Ammoniaksodafabrikation sich ausdehnte, musste die HCl, für die der Absatz erschlossen war und die jene nicht produzirte, für die Leblanc-Sodafabriken werthvoll werden, und während man früher in den Kalkulationen die HCl nicht berücksichtigte, war durch den niedrigen Preis, der nun für Soda notirt wurde, gewissermassen die Grundlage gegeben zur Berechnung des Preises der HCl; mit anderen Worten: die bisherigen Sodafabrikanten wurden HCl-Fabrikanten und machten Soda als Nebenprodukt. Da nun auf diese Weise die HCl als Preisregulator auf Seiten der Leblanc-Soda in dem Kampfe mit der Solvay-Soda steht, ist es sehr erklärlich, dass die Vertreter der letzteren eifrig bemüht sind, HCl darzustellen unabhängig von der Sulfatfabrikation. Die verschiedenen vorher angedeuteten und beim Cl zu besprechenden Verfahren sollen dem Zweck dienen; bisher ist es aber kaum einem gelungen, sich dauernd einzuführen, oder gar billigere Säure zu liefern, als das alte Verfahren.

Nach Hasenclever beläuft sich die deutsche HCl-Produktion auf etwa 148 450 t 20grädiger Säure (1884). Der Preis der HCl ist seit 1884 fast stetig gestiegen, derselbe ist jetzt etwa 4 Mark für 100 kg, so dass H_2SO_4 billiger ist als HCl und für alle Zwecke, bei denen nur die Acidität benützt wird, vortheilhafter zu verwenden ist, als diese.

Ein- und Ausfuhr von Salzsäure nach bezw. von Deutschland.

1. Einfuhr.

Jahr	Summe t	von Belgien	von Oesterreich-Ungarn	von Hamburg
1884	2 204	1 367	369	405
1885	4 670	3 676	559	392
1890	4 958	4 034	874	—
1891	4 812	4 093	683	—
1892	4 370			
1893	3 679	2 048		

2. Ausfuhr.

Jahr	Summe t	nach der Schweiz	nach Frankreich	nach Schweden	nach den Niederlanden	nach Dänemark	nach Oesterreich-Ungarn	nach Russland	nach Hamburg
1884	9 820	2 454	1 155	466	638	263	516	1 279	2 936
1885	9 622	2 404	1 203	524	580	235	509	1 120	2 590
1890	8 069	2 301	2 619	989	916	387	244	—	—
1891	10 312	3 135	3 481	1 161	899	421	366	176	—
1892	11 761								
1893	10 495	3 748	3 064						

Ein- und Ausfuhr von Salzsäure für Frankreich und Oesterreich.

Jahr	Frankreich [1]		Oesterreich [2]	
	Einfuhr t	Ausfuhr t	Einfuhr t	Ausfuhr t
1884	5 345	4 028	633	2 268
1885	3 448	3 589	616	2 835
1890	2 500	2 351	382	1 830
1891	2 930	1 482	499	1 540
1892			460	1 876
1893			437	1 841

[1]) Tableau général du commerce de la France.
[2]) Oesterreichisches statistisches Handbuch.

Lange.

Chlor.

Geschichtliches. Das Cl-Gas wurde 1774 von Scheele entdeckt und der herrschenden Anschauungsweise entsprechend als dephlogistisirte Salzsäure bezeichnet. Davy erkannte 1810 die elementare Natur des Gases und gab ihm den Namen.

Darstellung. Man erhält Cl beim Zusammenbringen von HCl mit O abgebenden Verbindungen, so vor allem mit den höheren Oxydationsstufen des Mn, dann mit Chromsäure, HNO_3 und den Sauerstoffsäuren des Cl. Für Laboratoriumzwecke formt Cl. Winkler aus Chlorkalk und Gyps Würfel und zersetzt diese im Kipp'schen Apparat mit verd. HCl. Cl entsteht auch direkt aus trockenem HCl und O der Luft bei hoher T. durch die katalytische Wirkung gewisser Körper. In der Technik bediente man sich bis vor nicht allzu langer Zeit fast ausschliesslich des MnO_2 — des natürlichen (Braunstein), sowie des künstlich erzeugten (regenerirten) — zur Zersetzung der HCl. Diese musste als lästiges Nebenprodukt in ein werthvolles Produkt verwandelt werden, und als solches waren bald nach der Entdeckung des Cl die Bleichflüssigkeit und der Chlorkalk erkannt worden. Es ist also natürlich, dass das Bestreben, die Scheele'sche Darstellung des Cl zu verbilligen, sich zunächst darauf richtete, den Braunstein in irgend einer Form wiederzugewinnen oder ihn durch andere Substanzen zu ersetzen, deren Regenerirung sich durchführen liess; dazu kam noch, dass bei dem gesteigerten Cl-Bedarf sich geradezu ein Mangel an MnO_2 bemerkbar machte und der Preis desselben infolge dessen stark in die Höhe ging. Nachdem aber die HCl einen höheren Werth erlangt hatte, musste man auch dahin trachten, aus derselben die grösstmögliche Menge Cl zu erzielen und nicht mehr die Hälfte oder gar zwei Drittel in Form von Salzen verloren zu geben. In neuerer Zeit ist noch ein anderes Moment hinzugetreten. Die Ammoniaksoda produzirt keine HCl, und nur durch die gute Verwerthung dieser hat die Leblanc-Soda sich im Kampfe gegen die Ammoniaksoda halten können; man hat deshalb die in grosser Menge als Nebenprodukte bei der Ammoniaksoda fallenden Chloride direkt zur Cl-Darstellung nutzbar zu machen versucht.

Wir wollen für die Beschreibung der Methoden zur Cl-Gewinnung folgenden Gang einhalten:

1. Chlordarstellung aus MnO_2,
2. Regenerirung von MnO_2,
3. Chlordarstellung aus HCl und Luft,

4. Chlordarstellung aus Chloriden,
5. Chlordarstellung mit Benutzung von HNO_3,
6. Chlordarstellung durch Elektrolyse.

I. Chlordarstellung aus Braunstein.

Rohmaterial. Der industriell verwendete Braunstein ist meist ein Gemisch folgender Oxyde und Oxydhydrate des Mn.

1. Pyrolusit, MnO_2 mit 63,23 % Mn und 36,77 % O. Findet sich in rhombischen, gewöhnlich kurz säulenförmigen Krystallen, die vertikal gestreift, manchmal in Spitzen zerfasert sind; kommt auch in spiessigen und tafelförmigen Kryst. vor, wird aber am meisten derb und eingesprengt, in Aggregaten von radialstängeliger und faseriger Zusammensetzung gefunden. Härte 2 bis 2,5; SG. 4,7 bis 5,0.

2. Polianit in chemischer Zusammensetzung und Krystallform mit dem Pyrolusit übereinstimmend, unterscheidet sich hauptsächlich durch seine Härte, 6,5 bis 7,0; SG. 4,8 bis 5,06.

3. Braunit (Hartmanganerz), Mn_2O_3 mit 69,6 % Mn und 30,4 % O. Findet sich in kleinen tetragonalen Kryst. von oktaedrischem Habitus. Ist schwarz bis braunschwarz, undurchsichtig, mit metallartigem Fettglanz. Härte 6,0 bis 6,5; SG. 4,8 bis 4,9.

4. Hausmannit, Mn_3O_4 mit 72,05 % Mn und 27,95 % O. Die tetragonalen Kryst. sind oft zu Drusen verwachsen, ihre Flächen horizontal gestreift. Zwillingskryst. nicht selten. Härte 5,0 bis 5,5; SG. 4,7 bis 4,87.

5. Manganit, $H_2Mn_2O_4$ mit 62,50 % Mn, 27,28 % O und 10,22 % H_2O. Das Wasser entweicht erst bei T. über 200°. Rhombische, zum Theil hemiedrische Kryst. Zwillinge nicht selten; auch derb in radialstängeligen oder faserigen, seltener in körnigen Aggregaten. Härte 3,5 bis 4,0; SG. 4,3 bis 4,4.

6. Psilomelan, $RO + 4MnO_2 + H_2O$, wobei RO wesentlich MnO nebst entweder BaO oder K_2O bedeutet. Kryptokrystallinisch oder auch amorph; in traubigen, nierenförmigen, stalaktitischen Formen von meist körniger, selten faseriger Struktur. Härte 5,5 bis 6,0; SG. 4,13 bis 4,33.

7. Wad. Die chemische Zusammensetzung ist sehr schwankend, doch in der Hauptsache MnO_2 mit MnO; mit 10 bis 15 % H_2O. Derb, knollig, nierenförmig, stalaktitisch, staudenförmig, aus feinschuppigen, schaumähnlichen oder höchst feinerdigen Theilen bestehend; sehr weich und mild, nur einzelne Varietäten haben Härte 3; SG. 2,3 bis 3,7.

Die Manganerze finden sich meist gemeinsam an den einzelnen Lagerstellen. Zu Ilfeld am Harz, zu Elgersburg, Ilmenau und Friedrichsroda im Thüringer Walde, zu Schneeberg im Erzgebirge kommen sie in Gängen, lagerartig im Nassauischen, ferner in Wetzlar, Braunfels und Giessen vor. In der spanischen Provinz Huelva kommt ein sehr reiner Braunstein lager- und nesterartig im Contakt mit silurischem Thonschiefer und Quarzit vor. Auch in Nordspanien, bei Alexia und Caradonga, sowie in Neuseeland und mehreren der Südstaaten von Nordamerika sind reiche Braunsteinlager.

Für die Darstellung von Cl kommt aber nur der Gehalt an Superoxyd MnO_2 in Frage, da die niedrigen Oxydationsstufen viel HCl zu Manganchlorür binden und nur wenig Cl geben:

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O;$$
$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + 4H_2O + Cl_2;$$
$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2;$$
$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Es wird also für das Manganoxyd die anderthalbfache, für das Oxydoxydul gar die doppelte Menge der für das Superoxyd nöthigen Säure

zur Darstellung der gleichen Menge Cl gebraucht. Man bezahlt im Braunstein nur den Gehalt an MnO_2, d. h. man betrachtet die Oxyde als Gemenge von Oxydul mit MnO_2 und berücksichtigt nur letzteres. Also $Mn_3O_4 = 2MnO + MnO_2$ und $Mn_2O_3 = MnO + MnO_2$.

Ein Material, welches unter 57 % MnO_2 enthält, wird nicht verarbeitet, ebensowenig ein solches, welches 1 % CO_2 und darüber enthält. Harter Braunstein wird von HCl viel schwerer angegriffen als weicher und eignet sich daher weniger gut für die Cl-Darstellung.

Darstellung. Während man früher das Cl aus Braunstein (MnO_2), NaCl und H_2SO_2 darstellte und in Gefässen aus Blei arbeitete, wird jetzt fast allgemein MnO_2 mit HCl zersetzt, und zwar in Gefässen aus Thon, Sandstein oder Granit. Wurster (Papierzeitung **1887**. 598) beschreibt neuerdings noch einen Entwickelungsapparat, der aus einem gusseisernen Kessel mit aufgeschraubtem Bleiring besteht (Fig. 92) und in der Papierfabrik Josephsthal in Gebrauch ist. Die Entwickelungsgefässe aus Thon sind ähnlich geformt wie die Bombonnes der HCl-Kondensation (Fig. 93). Ein Siebkorb, welcher den MnO_2 in kleinen Stücken enthält, wird eingehängt, der Deckel darüber gestülpt und dieser, sowie das Abgangsrohr in einem der beiden Stutzen mit Oelkitt gedichtet; der zweite Stutzen dient zum Entleeren und zum Nachfüllen von HCl und ist während der Entwickelung durch einen Stöpsel geschlossen. Die Töpfe stehen allein oder mehrere vereint in einem Wasser- oder Dampfbade; nach Beendigung der Operation wird die Lauge mit einem Heber abgezogen. Man soll bei dieser Arbeit nur 5 bis 10 % HCl verlieren, und die Mehrausgabe für Handarbeit gegenüber der Arbeit in Steinkästen soll sich durch die bessere Ausnutzung der HCl bezahlt machen.

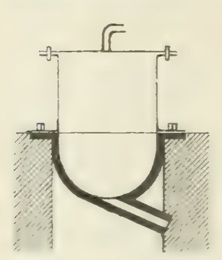


Fig. 92. Chlorentwickler. (Wurster.)

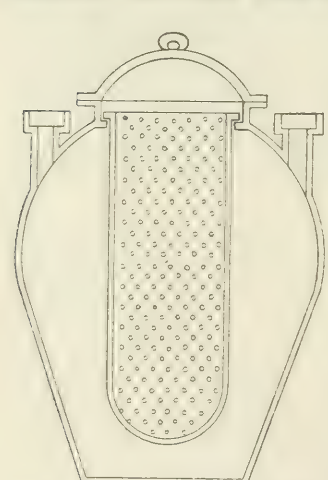


Fig. 93. Chlorentwickler aus Thon.

Die Entwickelungsgefässe aus Sandstein wurden früher aus vollen Steinen ausgehöhlt, jetzt setzt man sie meistens aus einzelnen Boden- und Seitenplatten zusammen (Fig. 94). Die passend bearbeiteten Sandsteinplatten werden in Theer gekocht, so dass der Theer möglichst den ganzen Stein durchzieht, und dann mit Dichtung aus Kitt oder Gummi aufgestellt und durch eiserne Anker zusammengezogen [1]). Durch den Deckel des Steins geht eine längs durchlochte Säule *c* aus Sandstein, die mit der Dampfleitung in Verbindung steht. Der Dampf tritt unten aus Querbohrungen der Steinsäule durch drei oder vier Oeffnungen aus. Eine zweite Oeffnung *h*

[1]) Details siehe Lunge (Sodaindustrie 1879. 2. 174, 746), woraus auch die Abbildungen entnommen sind.

im Deckel dient zum Einlaufen der Säure, eine dritte *k* zum Austritt der Cl-Gase; ein Mannloch *b* gestattet eine Reinigung des Kastens. Bei Beginn der Arbeit wird der MnO_2 in Stücken auf den Rost *a*, der sich

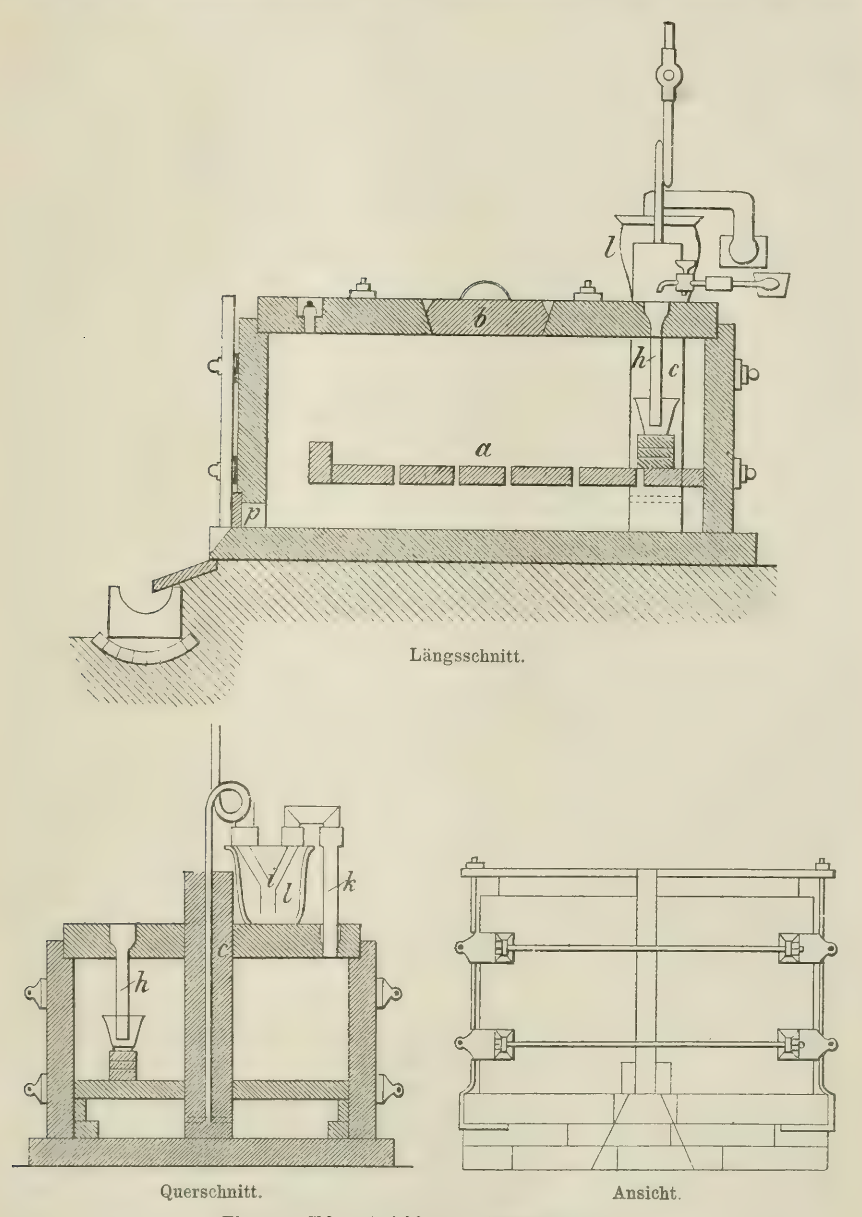


Fig. 94. Chlorentwickler aus Sandsteinplatten.

im unteren Theile des Kastens befindet, aufgebracht, und zwar füllt man meist weit mehr ein, als durch die in dem Kasten auf einmal zu verarbeitende Säure zersetzt werden kann, und sorgt nur dafür,

dass einmal in der Woche aufgearbeitet und der Kasten von Schlamm gereinigt wird. Die HCl fliesst zuerst rasch und nach eingeleiteter Cl-Entwickelung langsam und gleichmässig ein; erst wenn der Cl-Strom schwächer wird, wird Dampf eingeleitet. Man lässt nur so viel HCl einfliessen, dass der Kasten bis höchstens drei Viertel seiner Höhe gefüllt ist. 8 bis 12 Stdn. arbeitet man ohne Dampf, und ca. 24 Stdn. dauert die ganze Operation. Die Leitungsröhren für das Cl sind aus Blei oder Thon; ersteres wird besonders da, wo das Cl feucht und heiss ist, stark angegriffen. Arbeiten mehrere Entwickler zusammen auf ein Gasrohr, so verwendet man für den Abschluss der einzelnen Anschlussröhren nicht Hähne, die zu leicht zerstört werden, sondern bringt in die Leitung ein Stück *i* ein, welches in einem Kasten *l* steht. Giesst man in den Kasten H_2O bis in die schrägen Schenkel der Rohrverbindung, so ist die Gasleitung abgeschlossen; lässt man das H_2O so weit ab, dass es nur noch im vertikalen Rohr steht, so ist der Entwickler mit der Gasleitung verbunden. Der Steinkasten hat unten ein Loch *p*, welches meist durch einen Holzpflock verschlossen ist; nach Beendigung der Operation wird dieser herausgeschlagen, und die Manganbrühe läuft durch Holz- oder Thonrinnen ab. Diese Laugen enthalten stets neben freiem Cl noch HCl, die nicht in Wirkung getreten ist, und zwar beträgt der Gehalt an freier Säure meist etwa 6%. Da dieser Gehalt derselbe bleibt, ganz gleich, ob man starke oder schwache Säure verwendet, so ergibt sich, dass man um so vortheilhafter arbeiten wird, je stärkere Säure man verwenden kann.

Verwerthung der sauren Manganlaugen. Dieselben sind sowohl für die Fabriken als für die Nachbarschaft ein lästiges Nebenprodukt; das freie Cl derselben verpestet die Luft, und wegen ihres Säuregehalts dürfen sie nicht direkt in die Flussläufe geführt werden. Man hat versucht, dieselben nach der Behandlung mit Kalk für Desinfektionszwecke nutzbar zu machen; Laming hat das aus ihnen hergestellte Manganhydroxyd für die Gasreinigung benutzen wollen. In beschränktem Masse wird kryst. Manganchlorür aus denselben hergestellt; für manche Zwecke lässt sich die Lauge direkt als dünne Säure verwenden; ihre Verwerthung für die Regenerirung des S aus Sodarückständen ist S. 393 beschrieben. Von bleibendem Werth konnten nur solche Verfahren sein, welche das Mn wieder in die ursprüngliche Form eines O abgebenden Oxyds zurückführten, welches von Neuem für die Cl-Darstellung zu verwenden war.

II. Regenerirung von Braunstein und Darstellung von Chlor aus demselben.

1. Verfahren von Dunlop. Die sauren Manganlaugen werden mit gemahlener Kreide in der Hitze neutralisirt und durch einen Ueberschuss derselben wird das Fe_2O_3 gefällt. Die geklärten Laugen bringt man in einem geschlossenen Kessel, der mit Rührwerk versehen ist, mit der berechneten Menge feingemahlener Kreide zusammen und hält durch Dampfzuströmung während etwa 24 Stdn. einen Druck von 4 Atm. Dabei geht die Umsetzung nach der Gleichung $MnCl_2 + CaCO_3 = MnCO_3 + CaCl_2$ vor sich. Das unlösl. $MnCO_2$ wird ausgewaschen und kommt als Teig in einen eigenthümlich konstruirten Ofen, in dem es

allmählich auf 300° erhitzt wird. Es gibt dabei seine CO_2 ab und nimmt O auf. Das Endprodukt enthält 73 % MnO_2 und wird in derselben Weise wie MnO_2 verarbeitet. Das Verfahren wird nur in der Tennant'schen Fabrik ausgeführt.

2. Verfahren von Weldon. Weldon hat zwei Verfahren, ein Kalk- und ein Magnesiaverfahren, ausgearbeitet, von denen sich das erstere ausserordentlich schnell eingebürgert hat.

a) Kalkverfahren. Dasselbe beruht darauf, dass das Mangoxydulhydrat, besonders bei Gegenwart von Kalk, leicht den O der Luft aufnimmt: $2MnCl_2 + 3CaO + O_2 = CaO, 2MnO_2 + 2CaCl_2$. Schon 1837 hatte Gossage vorgeschlagen, den aus Manganlauge mit Kalkmilch erhaltenen Niederschlag durch Luft in Superoxyd zu verwandeln, und 1860 hatten Binks & Macqueen ein Patent genommen, nach welchem sie die Manganlauge in Kalkmilch unter gleichzeitigem Einblasen von Luft einfliessen liessen; dennoch gebührt Weldon das Verdienst, die Wichtigkeit des Kalküberschusses erkannt und vor allem das Verfahren praktisch durchführbar gemacht zu haben.

Die aus den Cl-Steinen abgelassene heisse Manganlauge fliesst in einen Steinkasten, der mit Rührwerk und Abzug nach dem Schornstein versehen ist, und wird hier mit gemahlenem $CaCO_3$ neutralisirt und zugleich von Fe befreit. Die neutrale Lauge wird in die oberste Etage des Gebäudes in Klärkästen gepumpt. Hier setzen sich der aus der H_2SO_4 der angewandten HCl herstammende Gyps, Fe_2O_3 und überschüssiger $CaCO_3$ ab und werden gelegentlich durch eine Filterpresse gepresst und darin ausgewaschen. Die klare Lauge, welche neben $MnCl_2$ $CaCl_2$ enthält, kommt in einen meist 10 m hohen Cylinder, in welchem sie mit Kalkmilch ausgefällt wird; zur guten Durcheinandermischung der Laugen wird am Boden des Cylinders ein schwacher Luftstrom eingeblasen. Es ist erklärlich, dass, je schlechter der Kalk gelöscht ist, resp. je grobkörniger die einzelnen im H_2O vertheilten Kalktheilchen sind, um so mehr davon sich der Umsetzung mit $MnCl_2$ entziehen wird und umgekehrt. Weldon legt deshalb einen besonderen Werth auf die Herstellung einer möglichst fein vertheilten Kalkmilch und wählt den für den Prozess gut brauchbaren Kalk besonders aus. Durch fortgesetzte Proben bestimmt man den Punkt, wo alles Mn aus der Lsg. ausgefällt ist, und setzt dann noch ein Drittel des bisher gebrauchten Kalks hinzu. Die Menge dieses Ueberschusses variirt nach der Güte des Kalks; für einen schlechten Kalk oder einen, der sich langsam nachlöscht, gibt man nur ein Viertel bis ein Fünftel der zum Ausfällen nöthigen Menge nach. Nun wird die Gebläsemaschine, welche die Luft in den Cylinder drückt, auf volle Leistung gestellt und ca. 3 Stdn. hindurch Luft eingepresst. Während der Zeit sorgt man durch einströmenden Dampf, dass die T. in dem Cylinder 50 bis 60° beträgt. Während der ersten Stunde wird die filtr. Lauge mehrmals auf Alkalität geprüft und, falls die alkalische Reaktion schon vor Ablauf dieser Zeit verschwunden sein sollte, Kalk nachgegeben. Durch fortgesetzte Untersuchung der geblasenen Lauge überzeugt man sich von dem Fortschreiten der Oxydation. Ist keine oder nur geringe Zunahme an MnO_2 bemerkbar, so lässt man langsam Manganlauge, Beendigungslauge, zufliessen, bis eben eine Spur Mn

in der filtr. Lösg. nachweisbar ist, und bläst noch etwa 1 Stde. Luft ein. Für die Herstellung von 1 kg MnO_2 sind etwa 5 cbm Luft erforderlich.

Würde man ohne Kalküberschuss arbeiten, so könnte man zwar durch das Blasen mit Luft eine Oxydation des Mn zu Mn_3O_4 erreichen, aber man würde die zehnfache Zeit brauchen als mit dem Kalkzusatz. Dieser sollte theoretisch 1,5 Aeq. betragen, da man die Bildung des hypothetischen sauren Kalkmanganits $CaO,2MnO_2$ anstrebt; weshalb man in der Praxis weniger anwendet, ergibt sich aus dem oben Gesagten. Die Basis des Manganits sollte nach der Formel auf 1 Aeq. MnO_2 0,5 Aeq. betragen; man kommt im Grossen selten unter 0,7 bis 0,6, auch besteht dieselbe nicht nur aus Kalk, sondern auch aus Manganoxydul; eine Ausbeute von 80% des Mn als Superoxyd ist Durchschnitt. Die Beendigungslauge wird zugefügt, um die durch den anfangs durchaus nöthigen Kalküberschuss erzeugte „Basis“ zu verringern. Ueber die Rolle, welche das $CaCl_2$ im Prozesse spielt, hat Lunge neuerdings Untersuchungen angestellt (Lunge und Zahorsky, Z. ang. Ch. **1892**. 631 ff.; vergl. auch Post, B. **12**. 1537).

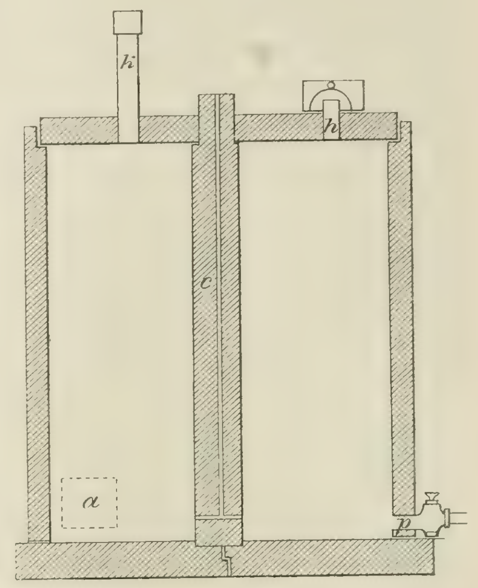
Während der Weldon-Schlamm im Allgemeinen ein schwarzbraunes Aussehen und körnige Beschaffenheit hat, kommen gelegentlich Operationen vor, welche roth sind oder sich nur schwer absetzen oder gar im Gebläsecylinder steif werden. Besonders zwei solcher Erscheinungen sind als rothe und steife Charge genauer charakterisirt.

Die rothe Charge entsteht, wenn stark geblasen wird, ehe genug überschüssiger Kalk in der Lauge ist; das Mn ist als Mn_3O_4 vorhanden (die Ausbeute an Superoxyd ist also nur etwa 33%), und selbst durch langes Blasen lässt sich der Fehler nicht wieder gut machen. Die steife Charge entsteht, wenn die Lauge von vornherein zu heiss war, wenn zu viel überschüssiger Kalk gegeben wurde, wenn das Gebläse zu langsam arbeitet und wenn nicht genügender Ueberschuss an Chlorcalcium vorhanden ist; das Gebläse arbeitet dann schwer, der Schlamm fliesst kaum noch aus dem Probehahn. Einziges Mittel gegen das Festwerden der ganzen Operation ist sofortiges Nachlassen von Manganlauge.

Der Inhalt des Gebläsecylinders fliesst nach beendeter Oxydation in Absitzgefässe, aus welchen nach eintägigem Stehen die $CaCl_2$-Lauge so weit als möglich abgezogen wird. Der aufgerührte Schlamm läuft in die Cl-Steine, die vorher mit der ganzen für eine Operation nöthigen Menge HCl beschickt sind. Da die Cl-Entwickelung sofort beginnt, so regulirt man den Zulauf des Mn-Schlammes nach der Stärke der Entwickelung; durch direkte Dampfeinführung wird die Operation beendet. Man gibt so lange Schlamm hinzu, bis die entstehende Lauge nur 0,5 bis höchstens 1% freie Säure enthält. Die für die Verarbeitung des regenerirten Braunsteins gebräuchlichen Cl-Entwickler (Fig. 95) sind meist achteckig von 2,5 bis 3 m kleinster lichter Weite und 3 m Höhe. Der Deckel liegt auf den Seitenplatten und auf dem Kochstein *c*, durch welchen Dampf eingeleitet wird, und wird manchmal durch besondere Anker fest aufgepresst. Im Deckel befindet sich ein Mannloch *b*, der Zufluss des Schlammes *h* und das Gasrohr *k*. Um den sich im Stein ansammelnden Gyps leicht entfernen zu können, hat eine der Seitenplatten unten ein Mannloch *a*. Die Manganbrühe wird durch *p* abgelassen.

Der erste Mn-Bestand sollte sich theoretisch auf unbegrenzte Zeit erhalten lassen; in der Praxis aber betragen die Verluste durch schlechtes Auswaschen des Gypses und gelegentlichen Gehalt desselben an Superoxyd 1 bis 5 %, im Durchschnitt 2 % des verarbeiteten Braunsteines, und man ist gezwungen, diese Verluste durch Einführung von frischem Braunstein, der in der gewöhnlichen Weise durch HCl zersetzt wird, auszugleichen.

Weldon's Magnesiaverfahren ist zwar in mehreren Fabriken versuchsweise eingeführt, aber bald wieder aufgegeben worden. Die Komplizirtheit der Apparate und des Arbeitsganges, vor allem aber die Ausarbeitung ähnlicher zweckmässigerer Methoden, haben sich der Einführung des Verfahrens entgegengestellt.



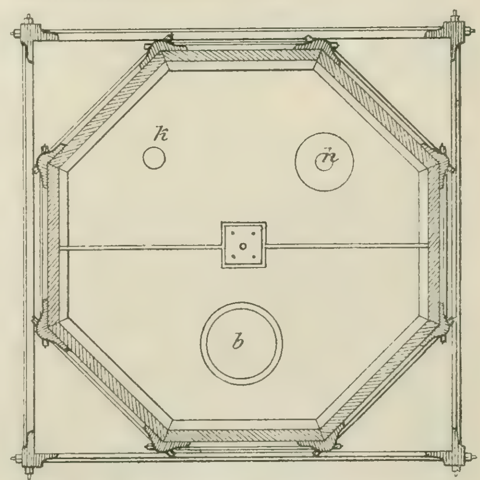


Fig. 95. Chlorsteine für Weldon-Schlamm.

Die Lauge aus dem Cl-Entwickler wird mit kohlensaurer Magnesia abgestumpft und event. so viel $MgCl_2$ zugefügt, dass gleiche Aequivalente von $MnCl_2$ und $MgCl_2$ vorhanden sind. Darauf wird die Lauge eingedampft bis zur beginnenden Zersetzung, sie kommt dann in einen Muffelofen und wird hier so weit erh., dass alles H_2O entweicht; dabei entwickelt sich HCl, indem folgende Reaktionen eintreten: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$; $MnCl_2 + H_2O = MnO + 2HCl$. Der trockene Rückstand kommt in einen Gasofen oder eine drehbare, von aussen geheizte Retorte, bei denen sich die T. gut reguliren lässt, und wird durch darüber geleitete Luft im Sinne der folgenden Gleichungen zersetzt: $MgCl_2 + O = MgO + 2Cl$; $MnCl_2 + O = MnO + 2Cl$. Gleichzeitig wirkt aber die Luft auch auf das Gemenge von MgO und MnO ein und bildet Magnesiummanganit MgO, MnO_2. Dieses wird wie der Weldon-Schlamm im Cl-Entwickler mit HCl behandelt.

Lässt man von vornherein die eingedampfte Chloridlsg. durch einen Theil des Manganits aufsaugen, so erhält man auch in der ersten Phase Cl; man muss aber Sorge tragen, dass die Mischung nicht mehr

als 15 bis 20% Cl enthalte, da sie sonst beim Trocknen weich wird. Man erhält nach diesem Verfahren etwa 25% als konz. Cl, während der Rest durch N und überschüssige Luft verd. ist.

3. Verfahren von P. de Wilde und A. Reychler. Ein grosser Uebelstand des vorher beschriebenen Verfahrens liegt darin, dass die gemischten Chloride am Ende der ersten Phase leicht zusammenschmelzen, und dass das Magnesiummanganit pulverförmig wird. Reychler (D.R.P. Nr. 51450) verhindert dies durch Zugabe von 1 bis 2 Mol. Magnesiumsulfat zu 2 Mol. der gemischten Chloride. Aus dem Gemisch von Magnesiumsulfat und Magnesiummanganit wird durch wässerige HCl in gewöhnlicher Weise Cl entwickelt. P. de Wilde und A. Reychler (D.R.P. Nr. 53749)[1]) verbessern das Verfahren, indem sie das Gemisch von Sulfat und Manganit in stehende Cylinder füllen und abwechselnd oder gleichzeitig HCl-Gas und Luft hindurchleiten. Konz. HCl-Gas soll bei 425° Gase mit 50 Vol.-% Cl geben und 80 bis 90% der HCl sollen zu Cl- und Chlorürbildung verwendet werden, während 20 bis 10% wieder zu wässeriger HCl kondensirt werden müssen. Beim darauf folgenden Durchleiten von Luft bei 525° erhält man Gase von 18 bis 20 Vol.-% Cl. Folgende Gleichungen veranschaulichen den Prozess:

$$3MgSO_4 + Mg_3Mn_3O_8 + 16HCl = 3MgSO_4 + 3MgCl_2 + 3MnCl_2 + 8H_2O + 2Cl_2;$$

$$3MgSO_4 + 3MgCl_2 + 3MnCl_2 + 8O = 3MgSO_4 + Mg_3Mn_3O_8 + 6Cl_2.$$

4. Nach einem Vorschlage von T. Macfarlane (E. P. v. 1884 Nr. 9234) soll man das Cl des $MnCl_2$ durch Erhitzen des letzteren mit Fe_2O_3 und Ueberleiten von Luft ausnutzen. Der Rückstand soll mit HCl wieder Cl geben, ohne dass Fe_2O_3 angegriffen würde.

III. Chlordarstellung aus Salzsäure und Luft.

Deacon's Verfahren. Erh. man Kupferchlorid, so zersetzt es sich in der Weise, dass Cl frei wird und eine niedere Chlorirungsstufe zurückbleibt, die durch Befeuchten mit HCl bei Gegenwart von Luft wieder in Chlorid, und zwar bei höherer T. fast momentan, übergeht.

Auf diese Beobachtungen gründeten Deacon und Hurter 1870 den nach dem Ersteren genannten Prozess. Ueber Thonkugeln, welche mit einem Cu-Salz getränkt sind, wird ein Gemenge von HCl und Luft geleitet; dadurch entsteht Cl und gleichzeitig regenerirt sich Kupferchlorid stetig. Dasselbe wirkt also zersetzend auf die HCl, ohne sich scheinbar überhaupt zu verändern. Eine Zeit lang schien es, als werde der Deacon-Prozess alle anderen Verfahren verdrängen, weil der am einen Ende des Apparates eintretende HCl ohne jede Zwischenoperation am andern Ende kontinuirlich als Cl austreten sollte. Indessen wurden die hohen Erwartungen herabgestimmt, als der Apparat im Grossen bei weitem keine vollständige Zersetzung des HCl im Sinne der Gleichung: $2HCl + O = H_2O + Cl_2$ gab und die O übertragende Wirkung des

[1]) Das Verfahren ist besprochen von K. Jurisch (Ch. Ind. 1890. 364; 1891. 151).

Cu-Salzes nach einiger Zeit nachliess. Diese beiden Forderungen erfüllt der Prozess auch heute noch nicht, doch hat er sich in vielen Fabriken seiner Einfachheit wegen eingeführt.

Die beiden dem Deacon-Prozess eigenthümlichen Apparate sind der Ueberhitzer (heater) und der Zersetzer (decomposer). Der erstere ist bei den neueren Apparaten aus einem System auf- und absteigender Röhren nach dem Prinzip der Windüberhitzer gebaut. Da die eisernen Röhren bei zu hoher T. vom HCl und auch bei etwaiger Feuchtigkeit des Gases vom Wasserdampf angegriffen werden, so müssen sie für die Reinigung und Auswechselung leicht zugänglich sein. Der Zersetzer ist ein gusseiserner Cylinder, der von aussen erh. werden kann; er erhält eine Füllung von Thonpillen, die mit Kupfersulfat oder -chlorid getränkt sind. Die Füllung muss sorgfältig von Staub oder pulverförmigem Material befreit sein, damit dem Durchzug der Gase möglichst wenig Hindernisse entgegengestellt werden. Die für die Zersetzung günstigste T. bestimmten Deacon und Hurter zu 500°; da sich aber schon bei 425° Kupferchlorid verflüchtigt, wendet man in der Praxis Tn. von 370 bis 400° an. Der Grad der Zersetzung hängt weiter ab von der Zusammensetzung des Gasgemisches und von der Geschwindigkeit des Gasstromes; aus den Versuchen hat sich ergeben, dass Gase mit 15 bis 20 % HCl die beste Ausbeute geben, und dass diese in dem Grade abnimmt, als die Geschwindigkeit des Gasstromes zunimmt. Von Einfluss auf die Dauer der Wirksamkeit des Zersetzungsmaterials ist ferner der Gehalt des HCl an H_2SO_4, derselbe bleibt nach Hasenclever (B. 9. 1070) vollständig in dem Cu-Pillen zurück; nach Jurisch (D. 221. 356; 222. 366) wirkt die H_2SO_4 anfangs durch Bildung von Sulfaten umhüllend auf das Zersetzungsmaterial, tritt aber später mit den Gasen aus dem Zersetzer aus. Die schädliche Wirkung der H_2SO_4 erklärt sich nach folgenden Gleichungen:

$$H_2SO_4 = SO_2 + O + H_2O;$$
$$SO_2 + 2H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Man hat in der Praxis von der Verwendung der stark H_2SO_4-haltigen Ofensäure ganz abgesehen und benutzt nur Pfannensäure, die man vorher durch eine kleine Vorkondensation und einen Trockenthurm, welcher mit H_2SO_4 gespeist wird, möglichst von H_2O und H_2SO_4 befreit.

Die Anordnung des ganzen Apparates ist folgende: Sulfatpfanne, Vorkondensation, Trockenthurm, Ueberhitzer, Zersetzer, Kondensation für HCl, Absorptionsapparat für Cl, Ventilator.

Da die HCl-Entwickelung in der Pfanne nicht gleichmässig ist, so ist auch die Zusammensetzung der in den Apparat tretenden Gase eine stets wechselnde; man ist also in der Technik nicht im Stande, das günstigste Verhältniss von HCl zu Luft einzuhalten und muss sich damit begnügen, den Zug am Ventilator derart zu reguliren, dass dieses Verhältniss durchschnittlich eingehalten wird. Dabei werden etwa 50 % der in den Apparat eintretenden HCl zersetzt. Der Rest wird in der Kondensationsanlage zu wässeriger HCl kondensirt. Um Störungen zu vermeiden, werden jetzt immer zwei Zersetzer oder ein Zersetzer mit mehreren Abtheilungen angewendet, die abwechselnd zur Cl-Gewinnung dienen. Unwirksam gewordenes Zersetzermaterial wird durch neues ersetzt. Der Prozess liefert dünne 5 bis 7 %ige Gase.

Um auch Ofensäure, sowie überhaupt wässerige HCl für den

Prozess nutzbar zu machen, entwickelt Hasenclever (D.R.P. Nr. 48280. F. J. 1889. 442) daraus HCl-Gas mit Hülfe von H_2SO_4 von 60°; die resultirende dünne (50°) H_2SO_4 wird wieder auf 60° konz. Lunge und Naef (D.R.P. Nr. 52262. F. J. 1890. 504) gewinnen das HCl-Gas durch Einblasen von heisser Luft in die wässerige Säure und Solvay (D.R.P. Nr. 54730. F. J. 1891. 375) erhält das Gas durch Vermittelung von $CaCl_2$ oder H_2SO_4. Alle diese Verfahren, von denen das erste sich bereits in der Praxis bewährt hat, haben noch den Vortheil, ein Gasgemisch von beinahe konstanter Zusammensetzung zu liefern.

IV. Chlordarstellung aus Chloriden.

a) Aus Chlormagnesium (Eschellmann, Ch. Ind. 1889. 2, 25, 53, 102; Rosmann, Verh. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefleiss. 1891. 25; Jurisch, Fabrikation v. chlors. Kali. Berlin 1888. 182 ff.). Schon Davy und Graham haben gezeigt, dass sich das kryst. $MgCl_2$ beim Erhitzen an der Luft zersetzt. Casaseca fand, dass eine Lsg. von $MgCl_2$ sich verdampfen lässt, bis auf 1 Mol. $MgCl_2$ noch 6 Mol. H_2O vorhanden sind, dass aber beim weiteren Eindampfen HCl entwickelt wird. Bei vermindertem Druck soll man nach D.R.P. Nr. 32328 der Kaliwerke-Aschersleben das $MgCl_2$ vollständig entwässern können. Alle Verfahren zur Zersetzung des $MgCl_2$ in Cl und MgO müssen von einem möglichst wasserfreien Produkt ausgehen, das durch Ueberleiten von Luft in MgO und Cl zersetzt wird: $MgCl_2 + O = MgO + Cl_2$. Anderseits dienen dieselben Verfahren auch zur Darstellung von HCl, wenn man statt der Luft Wasserdampf auf das $MgCl_2$ wirken lässt: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$. Wird das $MgCl_2$ auf Rothglut erh., so entweicht sämmtliches H_2O mit etwa der Hälfte des Cl als HCl. Diese Erhitzung kann nicht in eisernen Gefässen ausgeführt werden, wegen der zerstörenden Wirkung der HCl auf dieselben.

Verfahren von Weldon und Pechiney (Dewar, Soc. 1887. 775 ff.; Ch. Ind. 1888. 435; Kingzett, Soc. Ch. Ind. 1888. 286; F. J. 1888. 451; Grüneberg, Ch. Ind. 1888. 99). Magnesia wird in HCl gelöst, die klare Lsg. auf $MgCl_2 + 6H_2O$ eingedampft und sodann nach und nach Magnesia unter Rühren eingetragen. Unter Wärmeentwickelung erhärtet die Masse. Dieselbe wird in wallnussgrosse Stücke gebrochen und durch Sieben vom Staub, der dem flüss. $MgCl_2$ einer neuen Portion zugefügt wird, befreit. Darauf werden die Stücke auf Wagen kontinuirlich durch einen auf 250 bis 300° geheizten Kanal geführt, der von heissen Gasen in entgegengesetzter Richtung durchzogen wird; dabei werden 60 bis 65% H_2O und 5 bis 8% Cl ausgetrieben.

Das getrocknete Oxychlorid kommt in einen Zersetzungsofen, in welchem es durch strahlende Wärme rasch auf die zur Zersetzung nöthige T. erh. wird. Der Ofen ist in hohe, schmale Kammern von 3 m Höhe, 1 m Länge und 8 cm Weite mit sehr dicken Wänden eingetheilt. Diese Kammern werden durch einen beweglichen Ofen auf 1000° erh. und dann nach dessen Entfernung mit Oxychlorid beschickt. Zwei Zersetzungsöfen sind zu einem System vereinigt, dessen eines Glied angeheizt wird, während das andere der Cl-Darstellung dient; jede Operation dauert 6 Stunden, so dass derselbe Ofen alle 12 Stunden

neu beschickt wird. Die abgehenden Heizgase des Zersetzungsofens dienen zur Vorwärmung der Luft für den beweglichen Ofen und darauf zur Erhitzung des Trockenkanals.

Nach dem Einfüllen des Oxychlorids werden die Füllöffnungen gut gedichtet und ein gleichmässiger Luftstrom durch die Masse gesaugt; da das Oxychlorid nicht absolut trocken war, so entwickelt sich neben Cl auch HCl. Die Gase passiren zunächst einen Kühler, dann eine Reihe Sandsteinkästen und einen Kondensationsthurm, um schliesslich nach den Absorptionsapparaten für Cl geführt zu werden. Nach einer Betriebsstunde enthalten die Gase 8 bis 9 % Cl, während der Gehalt nach 5 Stunden nur noch 1 % beträgt. Die aus den Zersetzungsöfen kommende Masse wird nach dem Erkalten abgesiebt. Der durch das Sieb gehende grössere Theil (sechs Siebentel) enthält nur noch 4 % Cl, während die groben Stücke (ein Siebentel) nicht zersetzt sind, 40 % Cl enthalten und wieder in den Ofen zurückgehen.

Verfahren von Schlösing (Eschellmann, Ch. Ind. **1889**. 29; D.R.P. Nr. 44508). Die eingedampfte Chlormagnesiumlauge wird auf die Sohle eines Drehofens gebracht, von oben erh. und so lange gerührt, bis die Masse die Form von Körnern angenommen hat, welche fest und trocken sind und 30 % H_2O enthalten. Dabei entweichen 3 bis 5 % Cl als HCl, die kondensirt wird. Das Produkt wird in Retorten von aussen auf Rothglut erh. Das HCl-Gas, welches hinter der Retorte von dem mit ausgetriebenen H_2O nicht kondensirt werden kann, wird durch eine Pumpe immer wieder in die Retorte zurückgedrückt, so dass die Erhitzung in derselben stets in einer HCl-Atm. stattfindet. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von MgO und $MgCl_2$ mit 40 bis 50 % Cl, derselbe wird mit etwa 25 % Magnesia gemischt und zu Briquettes geformt. Zur Zersetzung dient ein Schachtofen, der konzentrisch von einem Wärmespeicher umgeben ist; die Briquettes sollen bei der Behandlung mit Luft nicht zerfallen und dadurch eine vollständige Zersetzung ermöglicht werden.

Verfahren des Salzbergwerks Neustassfurt (D.R.P. Nr. 36673). Die möglichst konz. Chlormagnesiumlsg. wird auf den horizontalen Herd eines Flammofens gebracht, kommt dann auf einen geneigten Herd des Ofens und wird nach und nach bis an einen sich direkt anschliessenden Schachtofen vorgearbeitet; hier kommt die Masse in innige Berührung mit den Feuergasen und wird durch die hohe T. in Magnesia umgewandelt; die Feuergase verlassen den Ofen an dem Ende, wo das $MgCl_2$ eingeführt wird, sie reichern sich also mit HCl an und kühlen sich gleichzeitig ab. Statt der Flammenöfen sollen nach D.R.P. Nr. 46215, 47043, 48552, 54830 Muffelöfen über einander angeordnet und der Schachtofen durch eine von aussen erh. Retorte ersetzt werden. Das Verfahren soll hauptsächlich zur HCl-Gewinnung dienen, deshalb wird in die Retorte Wasserdampf eingeführt.

Solvay entwässert $MgCl_2$ durch trockene Luft, schmilzt dann und bläst heisse Luft in die feuerflüss. Masse (D.R.P. Nr. 51084).

b) Aus Chlorcalcium. $CaCl_2$ zersetzt sich weit schwieriger als $MgCl_2$, deshalb mischt Solvay (D.R.P. Nr. 47204, F. J. **1889**. 448), der sich hauptsächlich mit der Verwerthung des $CaCl_2$ beschäftigt hat, dasselbe stets mit kieselsäure- oder thonerdehaltigen Materialien. Es hat sich gezeigt, dass Thon am besten geeignet ist; derselbe wird

durch Glühen von seinem Konstitutionswasser befreit und dann mit dem $CaCl_2$ gemischt. Die Zersetzung wird in einem hohen Thurm vorgenommen, der aus Mauerwerk konstruirt und gegen Wärmeausstrahlung gut geschützt ist: etwa in der Mitte desselben wird durch einen Kranz von Rohrstutzen Generatorgas eingeführt, welches sich durch die unten in den Thurm eintretende Luft entzündet. Das in dieser Verbrennungszone befindliche Gemisch muss schon völlig zersetzt sein, damit nicht CO und Cl_2 auf einander wirken können. Unmittelbar über dieser Zone liegt die Zersetzungszone, in der kein CO mehr vorhanden ist, in der also die Zersetzung des in Rothglut befindlichen Materials nach der Gleichung: $CaCl_2 + SiO_2 + O = CaSiO_3 + Cl_2$ stattfinden kann. In der darüber befindlichen Regenerirungszone wird die frisch eingefüllte Masse vorgewärmt: ebenso gibt die unterhalb der Zersetzungszone befindliche Masse ihre Wärme nach und nach an die einströmende Luft ab. Das durch CO_2 verunreinigte Cl soll in Kalkmilch absorbirt werden und daraus durch HCl wieder frei gemacht werden.

c) Aus Chlorammonium. Mond (Ch. Ind. **1892**. 466) lässt das NH_4Cl der Mutterlauge von der Ammoniaksodafabrikation ausfrieren und basirt sein Verfahren auf der Dissoziation von NH_4Cl in NH_3 und HCl bei 350 bis 360°. Die deutschen Solvaywerke (D.R.P. Nr. 40685, 47514) haben gefunden, dass die Verflüchtigung des NH_4Cl erleichtert wird durch Zugabe von $ZnCl_2$, durch Druckverminderung oder durch Einleiten von Wasserdampf oder CO_2. Die Gefässe, in denen die Verflüchtigung vorgenommen wird, sollen nach Mond mit einer Sb-reichen Legirung ausgekleidet werden. Die Dämpfe sollen dann in möglichst innige Berührung mit den Oxyden des Ni, Co, Fe, Mn, Al, Cu oder Mg oder deren kieselsauren, phosphorsauren oder borsauren Salzen gebracht werden. Neuerdings ist man bei der Magnesia stehen geblieben, die bei niederer T. HCl zu Chlorid oder Oxychlorid bindet nach folgender Gleichung:

$$2HCl + MgO = MgCl_2 + H_2O;$$
$$2HCl + 2MgO = Mg_2OCl_2 + H_2O.$$

Das nicht absorbirte NH_3 wird abgesaugt und weiter verwerthet. Durch Glühen des absolut trockenen Oxychlorids unter Zuführung von trockener Luft wird Cl erhalten.

Lyte und Tatters (D.R.P. Nr. 56454; F. J. **1891**. 379) mischen Magnesia mit Ammoniummagnesiumchlorid, erh. das Gemisch erst allmählich auf 300° zur Vertreibung des NH_3 und glühen dann zur Cl-Gewinnung.

Ein nicht zur Ausführung gelangter Vorschlag von O. N. Witt (D.R.P. Nr. 34395) ging dahin, NH_4Cl mit syrupöser Phosphorsäure zu zersetzen. Zuerst entwickelt sich HCl, bei stärkerem Erhitzen NH_3. Die zurückbleibende glasige Phosphorsäure wird in H_2O gelöst und dient von Neuem zur Zersetzung von NH_4Cl.

V. Chlordarstellung mit Benutzung von Salpetersäure.

1. Verfahren von Dunlop (D. **151**. 48). Ein Gemisch von Natronsalpeter, Kochsalz und H_2SO_4 wird in ausgemauerten, ringsum vom Feuer bespülten eisernen Cylindern erh.:

$$2NaCl + NaNO_3 + 3H_2SO_4 = 3NaHSO_4 + 2HCl + HNO_3.$$

Es entsteht Bisulfat, während die gleichzeitig gebildeten HCl und HNO_3 auf einander einwirken: $2HCl + HNO_3 = Cl_2 + HNO_2 + H_2O$. Das entstehende Gemenge von Cl und HNO_2 wird durch H_2SO_4 geleitet und dadurch die HNO_2 zurückgehalten. Durch nachheriges Waschen mit H_2O wird etwa mitgerissene HCl entfernt. Die Lsg. der HNO_2 in H_2SO_4 wird als Nitrose bei der H_2SO_4-Fabrikation gebraucht. Das Verfahren ist 1847 in England patentirt und nur in der Fabrik von Tennant in St. Rollox in Gebrauch.

2. Verfahren von Schlösing (W. J. **1862**. 235; Lunge, Z. ang. Ch. **1893**. 99). Bei Einhaltung gewisser Konzentrationen von HNO_3 und HCl zersetzen sich diese mit Braunstein in der Weise, dass nur Cl entweicht, ohne Beimischung von Stickoxydverbindungen:

$$2HCl + 2HNO_3 + MnO_2 = Cl_2 + Mn(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Die Erhitzung kann nach Lunge bis 135° gesteigert werden und es werden dabei bis zu 99 % Cl entwickelt, wenn man HNO_3 im Ueberschuss anwendet. Das Mangannitrat zersetzt sich schon bei 180 bis 190°:

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + N_2O_4.$$

Es wird Braunstein regenerirt und es entsteht Stickstoffdioxyd, welches durch Luft und H_2O wieder in HNO_3 übergeführt wird:

$$N_2O_4 + O + H_2O = 2HNO_3.$$

Das Verfahren wurde 1862 von Schlösing vorgeschlagen und ist nie praktisch ausgeführt worden.

Neuerdings ist dasselbe von Just (E. P. v. **1888**. Nr. 14857, 14859), Wischin (D.R.P. Nr. 54822) und Alsberge (D.R.P. Nr. 51923); (Lunge, Z. ang. Ch. **1889**. 698) wieder aufgenommen worden. Letzterer will das Verfahren mit der Ammoniaksodafabrikation verbinden, indem nach einander folgende Operationen durchgeführt werden sollen:

$$2NH_4Cl + MgO + MnO_2 = MgCl_2 + MnO_2 + H_2O + 2NH_3;$$
$$MgCl_2 + MnO_2 + 4HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + Cl_2;$$
$$Mg(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2 = MgO + MnO_2 + 2N_2O_4 + O.$$

3. Verfahren von Donald (D.R.P. Nr. 45104, 57122). Getrockneter gasförmiger HCl wird durch ein auf 0° gekühltes Gemisch von HNO_3 und H_2SO_4 geleitet:

$$2HCl + 2HNO_3 = 2H_2O + N_2O_4 + Cl_2.$$

Das Gasgemenge wird durch verd. HNO_3 geleitet und dadurch das Stickstoffdioxyd zersetzt: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$. Der Rest der Stickoxyde wird durch H_2SO_4 entfernt und das Cl zur Absorption gebracht. Lässt man noch eine der ursprünglichen gleiche Menge HCl mit dem Stickstoffdioxyd zusammentreten, so erhält man das Doppelte an Cl bei Anwendung desselben Gewichtes in Circulation befindlicher HNO_3: $2HCl + N_2O_4 + Cl_2 = 2HNO_2 + 2Cl_2$.

Aehnliche Verfahren sind Taylor (E. P. v. 1884. Nr. 13025) und Davis (E. P. v. 1890. Nr. 6416, 6831) patentirt.

VI. Chlordarstellung durch Elektrolyse.

So einfach die elektrolytische Zersetzung der Chloride ist, so stehen derselben doch so viel technische Schwierigkeiten entgegen, dass sich bisher kaum ein Prozess in der Praxis bewährt hat. Einerseits zerstört

das Cl die Metalltheile, und die Alkalien und alkalischen Erden greifen Thon und Silikate an, andererseits werden die besten Kohlenelektroden in verhältnissmässig kurzer Zeit zerstört. Nach Hurter eignet sich die Elektrolyse wegen ihres Kostenaufwandes und wegen ihrer geringen Wirksamkeit überhaupt nicht zur Herstellung billiger Stoffe.

Verfahren von Spilker und Löwe (D.R.P. Nr. 47592. 55172. 64671; Ch. Ind. 1893. 129). In einer Reihe treppenförmig aufgestellter Bäder sind sämmtliche Kathoden- und sämmtliche Anodenräume mit einander verbunden. Die Kathodenräume sind mit Karbonatlsg., die Anodenräume mit Chloridlsg. gefüllt. Leitet man in den obersten Kathodenraum fortgesetzt CO_2 und fliesst gleichzeitig in den obersten Anodenraum fortwährend frische Chloridlsg., so soll aus dem untersten Bade kontinuirlich krystallisirbare Karbonatlauge bezw. Cl austreten. Die zuerst verwandten Diaphragmen aus Pergament wurden rasch zerstört. Enthält aber die Anodenflüss. von vornherein 2 % $MgCl_2$ oder $CaCl_2$, so bildet sich ein fester Magnesia- bezw. Kalkbelag auf dem Diaphragma, indem ein Theil des freigewordenen Alkali in das Pergament dringt und darin bleibt. Enthält die Anodenlauge genügend Kalk oder Magnesia, so verdickt sich dieser Belag. Der jetzt benutzte Apparat ist eine Art Filterpresse mit gelochten Blechen, Membranen und oben offenen Anodenzellen.

Marx (D.R.P. Nr. 57670) will die Nothwendigkeit eines Diaphragma dadurch umgehen, dass er Flüss. von verschiedenem SG. anwendet und die Elektroden über einander anordnet. Die oberen Elektroden sind Kämme oder Roste, die unteren glatte oder gerippte Stäbe. Das Aetzalkali soll durch CO_2 in Karbonat verwandelt und als Bikarbonat ausgefällt werden.

Hermite und Dubosc (D.R.P. Nr. 66089) fügen der zu elektrolysirenden Alkalichlorid-Flüss. gelatinöse Thonerde hinzu, bilden so Alkalialuminat und zersetzen dasselbe ausserhalb der Zelle durch CO_2.

Untersuchungen. Die Werthbestimmung des Braunstein wird ausgeführt 1. nach der Methode von Fresenius und Will. Braunstein wird mit Oxalsäure und H_2SO_4 erh. Der der entstandenen CO_2 entsprechende Gewichtsverlust gibt das Mass für das Mangansuperoxyd: $MnO_2 + H_2SO_4 + C_2H_2O_4 = MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2$.

2. Methode von Bunsen. Aus Braunstein und HCl wird Cl entwickelt und dieses in Jodkaliumlsg. aufgefangen. Die titrirte Menge des ausgeschiedenen J wird auf MnO_2 umgerechnet: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$; $2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2$.

3. Eisenmethode. Braunstein wird mit einer sauren Eisenvitriollsg., deren Titer mit Einhalb Normal-Chamäleonlsg. gestellt ist, erh. und das überschüssige Oxydulsalz zurücktitrirt. Aus der Menge der oxydirten Fe-Lsg. ergibt sich der MnO_2-Gehalt: $MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.

4. Methode von Lunge (Zeitschr. angew. Chemie 1890. 8). Aus Braunstein und Wasserstoffsuperoxyd wird bei Gegenwart von H_2SO_4 O entwickelt, dessen Menge im Nitrometer oder Gasvolumeter gemessen wird: $MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2$.

Untersuchung von Weldon-Schlamm nach Lunge. 1. Gehalt an Mangansuperoxyd. 10 ccm des Schlammes werden mit 50 ccm einer Fe-Lsg. versetzt, die aus ca. 120 g Vitriol und 100 ccm 60grädiger H_2SO_4 auf 1 l Flüss. hergestellt ist. Das nicht verbrauchte Eisenoxydul wird mit Einhalb-Normal-Chamäleon zurücktitrirt; wird diese Zahl von dem vorher ermittelten Titer der Fe-Lsg. abgezogen, so erhält man durch Multiplikation der Differenz (a) mit 2,175 den Gehalt an MnO_2 in 1 l in Grammen.

2. Basis. 10 ccm Schlamm werden mit 50 ccm Einhalb-Normal-Oxalsäure erw., bis die braune Farbe vollständig verschwunden ist: $MnO_2 + C_2H_2O_4 = 2CO_2 + MnO + H_2O$; $MnO + C_2H_2O_4 = C_2MnO_4 + H_2O$. Die Lsg. wird zu 202 ccm aufgefüllt und 100 ccm der filtr. Flüss. mit Einhalb-Normal-Natronlauge (b) zurücktitrirt. Da das Mangansuperoxyd die doppelte Menge Oxalsäure braucht, wie die Basen RO, so erhält man durch Abziehen der vorher durch die Chamäleontitrirung für 10 ccm Schlamm erhaltenen Zahl von der für 5 ccm verbrauchten Oxalsäuremenge die für die Weldon'sche Basis verbrauchte Säuremenge (25 — b — a). Auf 1 Aeq. Mangansuperoxyd sind dann vorhanden $\frac{\frac{a}{2}}{25 - b - a} = \frac{1}{x}$; $x = \frac{50 - 2b - 2a}{a}$ Aeq. Basis.

3. Gesammt-Mangan und Ausbeute. 10 ccm Schlamm werden mit Chlorkalklsg. gekocht; nach Zugabe von einigen Tropfen Alk. zur Zerstörung von Permanganat wird filtr. Der gut ausgewaschene Superoxyd-Niederschlag wird nach 1. bestimmt. Der Quotient aus der jetzt gefundenen Anzahl Kubikcentimeter und der nach 1. gefundenen gibt die Ausbeute an Superoxyd.

Untersuchung der Deacon-Gase. Man saugt möglichst während der Dauer einer ganzen Sulfatoperation ca. 5 l Gas durch mehrere Flaschen, die mit Normal-Natronlauge beschickt sind. Man vereinigt den Inhalt aller Flaschen und füllt zu 500 ccm auf. In 100 ccm wird durch Zusatz von Eisenvitriollsg., Aufkochen und Zurücktitriren des überschüssigen Oxyduls nach dem Ansäuern der Gehalt an Cl bestimmt. In 10 ccm wird die unterchlorige Säure durch SO_2 zerstört und die neutrale Lsg. mit Ag-Lsg. titrirt.

Eigenschaften. Cl, AG. 35,5, ist ein grünlichgelbes Gas von durchdringendem, erstickendem Geruch. Es übt auf die Respirationsorgane, auch in kleiner Menge eingeathmet, einen sehr nachtheiligen Einfluss aus, erregt Husten, Reizung der Schleimhäute, Erstickungszufälle, in grösserer Menge Blutschleim und wirkt als ein heftiges Gift. Cl wird bei — 40° zu einer dunkelgelben Flüss. von 1,33 SG. verdichtet, bei gewöhnlicher T. ist dazu ein Druck von 6 Atm. erforderlich. Das flüss. Cl siedet bei — 33,6° und verwandelt sich nach Olszewski bei — 102° in einen festen Körper. Das SG. des Cl ist 2,45, 1 l wiegt bei 0° und 760 mm Hg 3,17 g. In H_2O ist es um so mehr lösl., je kälter das H_2O ist. Die Lsg. führt den Namen Chlorwasser, Aqua chlori, sie enthält bei 15° 2,37 Vol. Cl und gibt bei der Abkühlung auf 0° Kryst. von Chlorhydrat, deren Zusammensetzung nach Bakhuis-Roozeboom $Cl_2 + 8H_2O$ (früher angenommen $Cl_2 + 10H_2O$) ist. Die Kryst. zerfallen bei 9,6° in Cl und Chlorwasser. Dieses zersetzt sich allmählich am Lichte, indem sich das Cl mit dem H des H_2O zu HCl verbindet und O frei wird, dadurch wird das Cl zu einem indirekten, aber sehr energisch wirkenden Oxydationsmittel.

Ausnutzung der Salzsäure. 1. Bei dem Braunsteinverfahren sollten theoretisch 50% der HCl als Cl gewonnen werden: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$. Da aber stets eine grössere Menge HCl unverändert in den Manganlaugen bleibt und da im käuflichen Braunstein auch andere Oxydstufen des Mn vorhanden sind, so wird im Grossen kaum mehr als 30% der HCl als Cl gewonnen. Aus den Manganlaugen kann man diese Ausbeute berechnen, wenn man den Gehalt des verarbeiteten Braunsteins an Mangansuperoxyd, den Mn-Gehalt desselben und die Menge des vorhandenen Eisenoxyduls kennt. Für die veröffentlichten Analysen ist das nicht der Fall. Black (Lunge, Sodaindustrie 1879. 2. 789) gibt folgende Analyse:

6,62 %	HCl	entspr.	6,62 %	HCl
0,62 „	Al_2Cl_6	„	0,50 „	„
10,57 „	$MnCl_2$	„	6,12 „	„
0,46 „	Fe_2Cl_6	„	0,31 „	„
81,73 „	H_2O			
			13,55 %	HCl.

Wäre sämmtliches Mn als Superoxyd vorhanden gewesen, so wären 6,12 als freies Cl entwickelt, man hätte dann von 13,55 + 6,12 = 19,67 Thln. nur 6,12 Thle. oder 31 % in Cl verwandelt; in Wirklichkeit ist die Ausbeute wohl noch schlechter gewesen.

2. Bei Weldon's Kalkverfahren verarbeitet man Manganit mit ca. 0,7

Basis, es tritt also folgende Reaktion ein: $10 MnO_2 + 7 RO + 54 HCl = 10 MnCl_2 + 7 RCl_2 + 27 H_2O + 10 Cl_2$. Von 54 Aeq. HCl werden 20 Aeq. oder 37 % in Cl verwandelt; da die Verluste durch die freie Säure der Manganlauge geringer sind, als bei der Verarbeitung von natürlichem Braunstein, so arbeitet man mit einer thatsächlichen Ausbeute von 30 bis 33 %.

Bei dem Magnesiaverfahren von Weldon sollen 25 % HCl durch die Behandlung des Magnesiummanganits mit dieser als Cl erhalten werden; von den übrigen 75 % werden 90 % durch Erhitzen der gemischten Chloride mit dem Manganit bei Luftzutritt erhalten, so dass also die Gesammtausbeute 92,5 % betragen müsste.

3. Beim Deacon-Prozess werden etwa 50 % des den Apparat passirenden HCl zersetzt, aber der Rest wird als wässerige HCl wiedergewonnen für andere Zwecke, bei denen der Cl-Gehalt derselben nicht schädlich wirkt. Von der HCl eines Sulfatofens entweichen etwa 66 % aus der Schale und von diesen werden 10 bis 15 % vorher als wässerige HCl kondensirt, so dass nur 51 bis 56 % aller Gase den Apparat passiren. Man erhält also nur 26 bis 28 % HCl als Cl, d. h. etwas weniger als wenn sämmliche HCl nach dem Weldon-Verfahren verarbeitet worden wäre. Bei dem Deacon-Prozess werden aber 72 bis 74 % als wässerige HCl kondensirt, von der allerdings 33 % stark H_2SO_4-haltig, 28 % Cl-haltig und die ca. 12 % der Vorkondensation nur ca. 18° Bé. stark sind.

Die Verfahren von Hasenclever, Lunge und Solvay streben eine vollständige Zersetzung an, allerdings muss ein Theil der HCl mit den unvermeidlichen Verlusten immer wieder kondensirt werden.

Beim Weldon-Pechiney-Prozess vertheilen sich 100 Thle. Cl einer Beschickung nach Dewar (F. J. **1888**. 450) wie folgt: Cl-Verlust beim Trocknen 6,27 %, allgemeiner Verlust 5,00 %, zusammen 11,27 %, Cl, welches wieder in den Prozess eintritt, im Rückstand 13,30 %, als HCl gewonnen 35,29 %, zusammen 48,59 %. Freies Cl 40,14 %. Es werden also von 40,14 + 11,27 = 51,41 Thln. eingeführtem Cl 40,14 Thle. oder 78 % freies Cl gewonnen.

Thermochemische Berechnungen. Nach F. Fischer (Z. ang. Ch. **1888**. 548) sind zur Herstellung von Cl durch Glühen von $MgCl_2$ im Luftstrom 7000 cal. erforderlich:

$$\begin{array}{lll} MgCl_2 + O = & MgO + Cl_2 & \\ -151000 & +144000 & = -7000 \text{ cal.} \end{array}$$

Soll HCl aus $MgCl_2$ dargestellt werden, so stellt sich der Wärmebedarf ungünstiger:

$$\begin{array}{lllll} MgCl_2 & + H_2O & = MgO & + 2HCl & \\ -151000 & -57000 & +144000 & +44000 & = -20000 \text{ cal.} \end{array}$$

Eschellmann (Ch. Ind. **1889**. 9) berechnet für die Darstellung von C aus kryst. $MgCl_2$ 107620 cal., für die Darstellung von HCl aus demselben Salz 110000 cal. $CaCl_2$ stellt sich bezüglich des zur Zersetzung erforderlichen Wärmebedarfs wesentlich ungünstiger als $MgCl_2$:

$$\begin{array}{lll} CaCl_2 + O = & CaO + Cl_2 & \\ -170230 & +131360 & = -38870 \text{ cal.} \end{array}$$

$$\begin{array}{lllll} CaCl & + H_2O & = CaO & + 2HCl & \\ -170230 & -57000 & +131360 & +44000 & = -51870 \text{ cal.} \end{array}$$

Der Wärmebedarf des Pechiney'schen Zersetzungsofens vertheilt sich nach F. Fischer für je 35,5 kg Cl folgendermassen:

Chemische Arbeit . . .	13500	cal.
Lufterhitzung	62000	„
Magnesia.	24440	„
Wasserdampf	37900	„
Chlor und Chlorwasserstoff	11200	„
	149000	cal.

Beim Deacon-Prozess wird durch die Zersetzung Wärme frei:

$$\begin{array}{lll} 2HCl + O = & H_2O + Cl_2 & \\ -44000 & +57000 & = +13000 \text{ cal.} \end{array}$$

Herstellungskosten.

Nach Lunge[1]) betragen die Kosten für 100 kg Cl nach dem Weldon-Verfahren:

206 kg Kohlen à 9 Mk. die Tonne	1,85 Mk.
159 „ Kalk à 18,5 Mk.	2,94 „
84 „ Kalksteinstaub à 10 Mk.	0,84 „
17 „ Braunstein à 130 Mk.	2,21 „
	7,84 Mk.

excl. Löhne und Generalkosten.

Jurisch[2]) gibt folgende Zahlen:

345 kg Kohlen à 4,00 Mk. die Tonne . . .	1,38 Mk.
193 „ Kalk à 11,75 Mk.	2,27 „
96 „ Kalksteinmehl à 7,50 Mk.	0,72 „
10 „ Braunstein à 100 Mk.	1,00 „
Arbeitslohn	2,07 „
	7,44 Mk.

Dazu kommen die Kosten für HCl, deren Werth sich für den Fabrikanten, wie früher erwähnt, nach dem jeweiligen Sodapreise richtet. Nehmen wir 1,50 Mk. für 100 kg 20grädige HCl an, so kommen zu obigen Kosten noch 18 Mk., da ca. 1200 kg 20grädiger HCl gebraucht werden, und der Preis für 100 kg Cl stellt sich einschliesslich Löhne auf 27,90 bezw. 25,50 Mk.

Nach Jurisch[3]) kosten 100 kg Cl nach dem Deacon-Prozess:

	Gaskell, Deacon u. Co.	James Muspratt u. Sons.
Zersetzendes Material . .	1,26 Mk.	4,35 Mk.
Heizkohlen, Dampf, Wasser	1,34 „	1,45 „
Arbeitslöhne	1,79 „	3,69 „
	4,39 Mk.	9,49 Mk.

Dazu kommen ca. 400 kg 20grädige HCl à 1,5 Mk., so dass der Preis von 100 kg Cl nach Deacon sich auf 10,40 bezw. 13,50 Mk. stellt.

Für das Verfahren von Neustassfurt berechnet Eschellmann (Ch. Ind. **1889**. 27) die Kosten für 1000 kg 20grädige HCl:

Verdampfen der $MnCl_2$-Laugen	8,00 Mk.
Kohlen für die Zersetzung (400% die Theorie)	2,57 „
Ueberhitzen des Wasserdampfes	0,33 „
Arbeitslohn, Wasser und Verzinsung . . .	3,10 „
	15,00 Mk.

Wird also die HCl kondensirt und nach dem Weldon-Verfahren verarbeitet, so gelten die ersten Kalkulationen.

Nach Grüneberg (Ch. Ind. **1889**. 99) kosten 1000 kg Cl:
nach Weldon 374 Frcs. in Salindres, 358 Frcs. in Newcastle;
nach Pechiney 131 Frcs. in Salindres, 115 Frcs. in Stassfurt, 283 Frcs. in Newcastle bei Anwendung von Stassfurter Chlormagnesium, 270 Frcs., wenn Chlormagnesium in Newcastle zum Theil aus der beim Magnesiaprozess gewonnenen HCl und der dabei abfallenden Magnesia hergestellt wird.

Für das Verfahren von P. de Wilde und A. Reychler (Ch. Ind. **1891**. 155) berechnen die Erfinder die Herstellungskosten von 1 t Cl.:

---

[1]) Die von Lunge gegebenen Zahlen sind so umgerechnet, dass 1 t Chlorkalk = 370 kg Cl gesetzt ist.

[2]) Die für 1 t chlorsaures Kali gegebenen Zahlen sind umgerechnet: 1 t chlorsaures Kali = 7,33 t Chlorkalk = 2700 kg Cl.

[3]) Umgerechnet 1 t chlorsaures Kali = 5 t Chlorkalk = 1750 kg Cl.

A. Beim Ankauf von Salzsäure.

5900 kg 20grädige HCl, 3,50 Frcs. für 100 kg . . .	206,50 Frcs.
1650 kg Kohlen zum Chlorwasserstoff-Entwickler . .	20,65 „
1000 kg Kohlen zum Ueberhitzer und Zersetzer . . .	12,50 „
Arbeitslöhne	18,00 „
Dampf für mechanische Arbeit	1,50 „
Bleiverlust bei der Konzentration der H_2SO_4	1,65 „
Allgemeine Kosten, Reparaturen	15,00 „
	275,80 Frcs.
HCl zurückgewonnen: ¼ von 90% der angewandten .	46,48 „
	229,32 Frcs.

B. Bei eigener Fabrikation der Salzsäure.

5900 kg 20grädige HCl à 1,75 Frcs. für 100 kg . . .	103,25 Frcs.
826 kg Kohlen zum Chlorwasserstoff-Entwickler . . .	10,32 „
1000 kg Kohlen zum Ueberhitzer und Zersetzer . . .	12,50 „
Arbeitslöhne	18,00 „
Dampf für mechanische Arbeit	1,50 „
Bleiverlust	0,83 „
Allgemeine Kosten, Reparaturen	15,00 „
	161,40 Frcs
HCl zurückgewonnen	23,48 „
	137,92 Frcs.

Hurter berichtigt die Berechnungen von Cross und Bevau (F. J. 1887. 540) dahin, dass 1 t elektrolytischen Cl 458 bis 858 Mk. kostet.

Wirthschaftliches. Von allen neueren Cl-Verfahren hat bisher nur das von Weldon-Pechiney Erfolge aufzuweisen: nachdem dasselbe längere Zeit in Salindres durchprobirt wurde, ist es jetzt auch von der Ammoniaksodafabrik in Szczakowa (Galizien) (Z. ang. Ch. 1893. 97) eingeführt. In Stassfurt hat man noch keine Erfolge mit der Zersetzung des $MgCl_2$ erzielen können. Ein Werk macht noch HCl und zersetzt diese nach dem Weldon-Verfahren, da die direkte Cl-Darstellung so dünne Cl-Gase gab, dass eine Verwerthung auf keine Weise möglich war. Ein zweites Stassfurter Werk stellte die Zersetzung des $MgCl_2$ überhaupt ein wegen Unrentabilität. Von den elektrolytischen Verfahren wird das von Spilker und Loewe in Stassfurt probirt. Die Chemische Fabrik Griesheim soll nach einem eigenen Verfahren Cl elektrolytisch gewinnen, und bringt daraus dargestellt Chlorkalk in den Handel. Neuerdings hat sich eine grosse Gesellschaft Electron zur Ausnutzung des Verfahrens gebildet. Auch die Allgem. Elektricitätsgesellschaft baut eine Fabrik in Bitterfeld.

Flüssiges Chlor.

Seit einigen Jahren wird im Grossen verflüssigtes Cl in den Handel gebracht. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 50329) bewirkt die Verflüssigung durch Druckpumpen; Heinzerling (D.R.P. Nr. 49280) kühlt auf — 30 bis — 50° ab und wendet entsprechend nur geringen Druck an. Hannay (D.R.P. Nr. 49742) und Marx (D.R.P. Nr. 56823) gehen vom Chlorhydrat aus und benutzen dessen Zersetzung bei erhöhter T.

Knietsch (A. 259. 100) gibt folgende Tabelle:

Temperatur-Grad	Druck	Spezifisches Gewicht	Mittlerer Ausdehnungs-Koeffizient
— 102	fest	—	—
— 88	37,5 mm Hg	1,6602	—
— 70	118,0 „ „	1,6382	
— 50	350,0 „ „	1,5945	0,001 409
— 33,6	760,0 „ „	1,5575	
— 30	1,2 Atm.	1,5485	
— 20	1,84 „	1,5230	0,001 793
— 10	2,63 „	1,4965	
0	3,66 „	1,4690	
10	4,95 „	1,4405	0,001 978
20	6,62 „	1,4118	0,002 030
30	8,75 „	1,3815	0,002 190
40	11,5 „	1,3510	0,002 260
60	18,6 „	1,2830	0,002 690
80	28,4 „	1,2000	0,003 460
100	41,7 „	—	—
146	93,5 „	kritischer Punkt	—

Das flüss. Cl wird verschickt in Gefässen aus Stahl, welche auf einen Druck von 50 Atm. geprüft sind. Auf 0,9 l Gefässraum darf nicht mehr als 1 kg Cl eingefüllt werden. Alljährlich muss die Druckprobe wiederholt werden.

Lange.

Chlorkalk.

Geschichtliches. Die technische Benutzung der von Scheele entdeckten bleichenden Eigenschaft des Cl rührt von Berthollet (1785) her, welcher anfangs Chlorwasser, dann aber durch Einleiten von Cl in Pottaschelsg. das Eau de Javelle herstellte. Die Pottaschelsg. ersetzte Tennant 1789 durch Kalkmilch und schon im folgenden Jahre nahm derselbe ein Patent auf Verwendung von trockenem Kalkhydrat zur Absorption von Cl und wurde dadurch der Schöpfer der Chlorkalkindustrie.

Rohmaterial. Der zur Verwendung kommende Kalk muss besonders gut gebrannt sein, er soll möglichst rein weiss, d. h. frei von Fe und Mn sein, darf aber auch keine Magnesia enthalten, da aus derselben $MgCl_2$ entstehen, und das fertige Produkt sehr hygroskopisch werden würde. Man hat gefunden, dass ein sich rasch löschender Kalk für die Chlorkalkdarstellung besser geeignet ist, als ein sich träge löschender.

Der gebrannte Kalk wird in Lagen von etwa 30 cm Höhe mit wenig H_2O bespritzt, bei beginnender Löschung und Erwärmung umgeschaufelt, wieder bespritzt und so fort, bis die ganze Masse zu einem lockeren Pulver zerfallen ist. Während der Arbeit ist der Arbeiter gegen die Einathmung des äusserst schädlichen feinen Kalkstaubes durch eine Mund und Nase bedeckende Drahtmaske zu schützen. Der Kalk wird dann durch ein feines Sieb gebracht; das feine Mehl fällt in einen das Sieb umgebenden Kasten, während die gröberen Stücke an dem der Aufgabestelle entgegengesetzten Ende des Siebes aus diesem herausfallen und für andere Zwecke verwerthet werden. Je feiner gesiebt der Kalk angewendet wird, um so besser eignet er sich für die Absorption. Man verwendet den Kalk nicht direkt nach dem Löschen und Sieben, sondern lässt ihn erst einige Tage in gut verschlossenen Fässern oder Kästen stehen, einmal damit etwa noch nicht in Hydrat verwandelte Partikelchen sich noch nachlöschen, andererseits damit er vollständig auskühle. Kalkhydrat hat einen H_2O-Gehalt von 24,32 %. Zur Darstellung von Chlorkalk soll es etwas mehr Feuchtigkeit haben. In Aussig wendet man im Sommer einen Kalk mit 24,5 bis 25 %, im Winter, wo die Cl-Gase trockener sind, einen solchen mit 25 % H_2O an; nach anderen Angaben soll das Kalkhydrat höchstens 6 bis 8 % überschüssiges H_2O enthalten; dies entspricht einem Kalk mit 29 bis 30 % H_2O.

Zur Darstellung von Chlorkalk wird das Kalkhydrat in Schichten von 10 bis 15 cm Höhe in grosse Kammern gebracht. Diese sind aus den verschiedensten Materialien hergestellt worden. Stark getheertes Holz, getheerter Sandstein, mit Asphaltfirniss angestrichene Eisenplatten sind zum Bau der Kammern benutzt; man hat dieselben auch als elliptische Gewölbe konstruirt, die man aus harten Ziegelsteinen mit Cementmörtel herstellte; der innere Cementputz wurde dann noch mehrmals mit Theer angestrichen und der Boden asphaltirt. Jetzt macht man die Kammern meist aus Blei und gibt ihnen eine Grösse bis zu 10 : 30 m. Die Höhe sollte nicht unter 2 m betragen; der Boden wird auch hier aus Asphalt hergestellt, er liegt auf dem Streifen des etwas umgeschlagenen Bleis der Seitenplatten auf. Die Kammern erhalten Arbeitsthüren, die während des Betriebes mit Kalkbreidichtung fest verschlossen gehalten werden; ausserdem sind Glasscheiben eingekittet, welche die Beobachtung der Gasfärbung in der Kammer ermöglichen. Das von den Cl-Steinen kommende Gas wird durch eine lange, aufsteigende Leitung auf Luft-T. gekühlt und möglichst von H_2O befreit. Es tritt dann oben in die Kammer ein und passirt meist noch zwei Kammern zur völligen Ausnutzung. Verschwindet nach Abstellung des Cl nach der folgenden Kammer die grüne Färbung der Gase nur noch langsam, so wird die Kammer geöffnet, und wenn eine Probe ergibt, dass der Gehalt noch nicht 35 % Cl beträgt, wird die Masse gehörig umgeschaufelt und nochmals Cl eingeleitet. Hat man die Operation richtig geleitet, d. h. ist das Cl nicht zu rasch zugeführt und also auch keine zu grosse Erhitzung[1]) des Kalks eingetreten, so erhält man fast alles Cl als wirksames; war HCl in dem Gase, so wird der Chlorkalk zu schwach durch Bildung von $CaCl_2$, ebenso bei Gegenwart von CO_2 durch Karbonatbildung. Die fertige Kammer wird aus der Cl-Leitung ausgeschaltet und bleibt 12 bis 24 Stdn. sich selbst überlassen. Das dann noch vorhandene Cl wird nach dem Schornstein oder besser nach einem Chlorat-Absorber abgesaugt. Darauf wird der Inhalt entweder in der Kammer in Fässer verpackt oder, falls dieselbe über dem Erdboden auf Säulen ruht, durch Löcher im Boden und daran angebrachte Füllrumpfe in die unter der Kammer stehenden Fässer geworfen.

Nach dem Bericht der englischen Fabrikinspektoren für 1888 werden die Chlorkalkkammern erst geöffnet, wenn die darin enthaltene Luft nicht mehr als 10 g Cl im Kubikmeter enthält, und zwar wird dies erreicht durch Einstreuen von Kalk in die fertige Kammer vermittels der von Brock und Minton konstruirten Apparate.

L. Jahne (D. 263. 387) beschreibt ein Mehrkammersystem. Das Cl wird hier systematisch durch vier an einander stossende Bleikammern geleitet, die so gebildet wurden, dass eine grosse Bleikammer durch zwei sich kreuzende Scheidewände in vier Kammern getheilt wurde. Jede der Kammern hat in der Decke je ein Rohr für den Eintritt und den Austritt der Gase. Diese Röhren münden in eine Umschaltvor-

---

[1]) Bei Besprechung der Schwierigkeiten, welche sich der Chlorkalkfabrikation in Russland durch die T.-Differenzen entgegenstellen, berichtet Bowman in der Soc. Ch. J. 1893, dass in einem Winter die Absorption so heftig war, dass die Kammern zusammengedrückt wurden.

richtung, in die auch die Hauptchlorleitung sowie drei Abzugsleitungen eingeführt sind. Durch Ueberstülpbogen werden die Verbindungen so hergestellt, dass das Cl-Gas, welches in die am meisten vorbereitete Kammer eintritt, erst der Reihe nach die übrigen Kammern passiren muss, ehe es das System verlassen kann. Da die letzte Kammer mit dem Schornstein in Verbindung steht, herrscht in dem ganzen System ein gewisser Zug. Ist eine Kammer mit Cl ges., so bekommt die nächste das frische Cl; die fertige Kammer bleibt zunächst eine Zeit lang sich selbst überlassen: dann wird sie mit der vorher mit frischem Kalk gefüllten und diese mit dem Schornstein verbunden. Das die Kammer füllende Cl wird leicht von dem frischen Kalk absorbirt; in der Zwischenzeit geht der Cl-Strom nur durch zwei Kammern. Ausser der Arbeitsthür und dem Entleerungsloch im Boden hat jede Kammer noch eine Glocke zur Beobachtung der Gasfärbung, sowie ein Thermometer und eine Oeffnung zum Probeziehen. Die Absaugröhren müssen weiter (12 cm) sein, als die engen (5 cm) Zuleitungsröhren. Die hauptsächlichste Cl-Absorption findet in der ersten Kammer statt; bemerkenswerth ist aber, dass durch das Absaugen der fertigen Kammer der frische Kalk so viel Cl aufnimmt, dass 12%iger Chlorkalk entsteht. Man arbeitet so, dass in 24 Stdn. eine Kammer fertig wird.

Für die Verwendung von stark verd. Cl-Gasen, wie sie beim Deacon-Prozess und bei der Zersetzung des Magnesiumoxychlorids entstehen, sind andere Absorptionsapparate konstruirt. Stets muss das Gas vor dem Eintritt in diese Apparate sorgfältig durch H_2SO_4 getrocknet sein.

Deacon bringt den Kalk in ganz dünner Schicht (höchstens 15 mm) in eine grosse Anzahl über einander gelegener Horden, die durch Schiefer- oder Sandsteinplatten gebildet werden; das Cl streicht systematisch von oben nach unten über sämmtliche Etagen der Kammer und tritt dann in die folgende ein, die es in derselben Weise durchzieht. Ist die erste Kammer ges., so wird die bisherige zweite zur ersten u. s. f. In Fabriken, die nach Weldon arbeiten, sollen die Chlorkalkpacker mehr zu leiden haben als in solchen, die nach Deacon arbeiten.

Nach Solvay (D.R.P. Nr. 31219) wird der pulverige gelöschte Kalk in dünnen Schichten auf einer Unterlage von pulverigen mineralischen Stoffen ausgebreitet, z. B. auf Kies, Feuerstein, Sand oder Asbest etc. Die Kalkschichten werden methodisch über einander angeordnet wie bei der Gasreinigung, und das Cl muss sie in ihrer ganzen Dicke von oben nach unten durchstreichen.

In Salindres soll für denselben Zweck eine mechanische Kammer in Betrieb sein, die nach Art eines Drehofens gebaut ist.

Langer (D.R.P. Nr. 39661) benutzt zur Absorption einen Schraubenapparat (ebenso Malétra D.R.P. Nr. 1006). Zwei Schrauben, die sich entgegengesetzt drehen, liegen neben einander in einem Troge.

Hasenclever (Ch. Ind. **1891.** 193) hat einen Apparat aus vier über einander liegenden Röhren (Fig. 96) konstruirt. Der Kalk wird durch den Trichter *E* in das oberste Rohr *A* eingeführt; durch ein Schaufelrührwerk gelangt er allmählich nach dem anderen Ende des Rohres und fällt durch *F* nach *B*, wird auch hier durch ein Rührwerk nach der anderen Seite befördert, fällt durch *G* nach *C* und schliess-

lich durch *H* nach *D*. Durch den Rumpf *J* wird das letzte Rohr *D* in darunter gestellte Fässer entleert. Der Cl-Gasstrom ist entgegen-

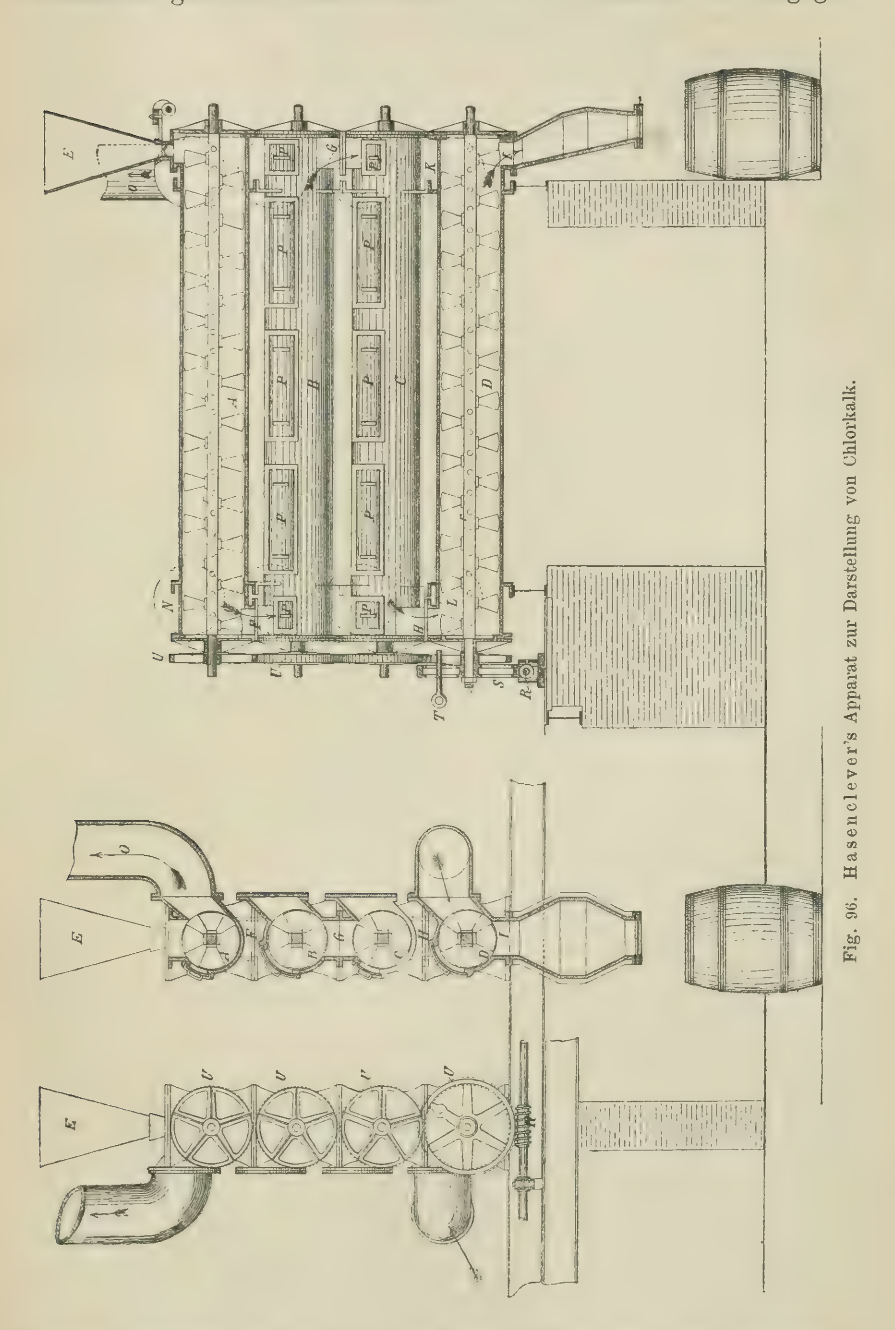


Fig. 96. Hasenclever's Apparat zur Darstellung von Chlorkalk.

gesetzt gerichtet, so dass die fast fertige Waare mit dem stärksten Cl in Berührung kommt. Cl tritt bei *K* ein, durchstreift *D*, kommt durch

H nach *C*, durch *G* nach *B* und durch *F* nach *A* und das Unabsorbirte verlässt den Apparat durch *O*. Auf der Welle eines jeden Rohres sind an einer Seite die Stirnräder *U* befestigt, die alle in einander greifen. Die Welle des Rohres *D* trägt ausserdem noch das lose aufgesetzte Zahnrad *S*, welches durch den Stift *T* mit dem untersten Stirnrad verbunden werden kann; dadurch wird die Bewegung der Schnecke *R* auf die einzelnen Rührwerke übertragen. Wird der Stift *T* entfernt, so bewegt sich nur *S*, der ganze Apparat bleibt stehen. Zur Controle der Transportrührwerke haben die Röhren *A*, *B*, *C*, *D* Oeffnungen, welche durch Deckel *P* dicht verschliessbar sind. Beim Arbeiten mit conc. Cl darf der Apparat nicht continuirlich bewegt werden, da sich der Kalk sonst zu hoch erhitzen würde. Der Antrieb der vier Rührwerke erfordert etwa 1 Pferdekraft; der Arbeitslohn beträgt 0,6 Mk. für 1 Tonne Chlorkalk. Der besondere Vorzug des Apparats liegt darin, dass das Einathmen von Chlorkalkstaub wesentlich vermindert ist gegenüber allen anderen Verfahren; deshalb empfiehlt auch ein dem englischen Parlament vorgelegter Bericht die Einführung des Hasenclever'schen Apparates im Interesse der Arbeiter.

Untersuchung. Der Werth des Chlorkalks richtet sich nach der Menge des wirksamen Cl, d. h. des Cl, welches in der Verbindung $CaOCl_2$ enthalten ist. Zur Untersuchung wird die abgewogene Probe mit wenig H_2O in einem Porzellanmörser zu einem völlig gleichmässigen, zarten Brei verrieben, dann mit mehr H_2O verd. in den Messkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Man verwendet zur Untersuchung die trübe Flüss., da erfahrungsgemäss bei Untersuchung der klaren Lsg. zu niedrige Resultate gefunden werden. Meist wird zur Untersuchung die Penot'sche Methode angewendet. 7,1 g Chlorkalk werden mit H_2O verrieben zu 1 l aufgefüllt. Nach tüchtigem Umschütteln werden 50 ccm = 0,355 g davon pipettirt und in einem Becherglase so lange mit Einzehntelnormal-As-Lsg. (4,95 g As_2O_3 in 1 l) versetzt, bis beim Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier keine blaue Färbung mehr entsteht: $CaOCl_2 + As_2O_3 = CaCl_2 + As_2O_5$. Jedes Kubikcentimeter der As-Lsg. zeigt 1 % wirksames Cl an.

Während man in Deutschland und England den Werth des Chlorkalks nach Gew.-% Cl bestimmt, wird derselbe in Frankreich nach Gay-Lussac'schen Graden gehandelt, welche angeben, wie viel Liter Cl 1 kg Chlorkalk liefern würde. Pattinson hat die nachfolgende Tabelle berechnet unter Zugrundelegung des Gewichtes von 3,17763 g für 1 l Cl bei 0° und 760 mm Hg.

Grade nach Gay-Lussac	Prozentgehalt an wirksamem Chlor	Grade nach Gay-Lussac	Prozentgehalt an wirksamem Chlor	Grade nach Gay-Lussac	Prozentgehalt an wirksamem Chlor	Grade nach Gay-Lussac	Prozentgehalt an wirksamem Chlor	Grade nach Gay-Lussac	Prozentgehalt an wirksamem Chlor
63	20,02	76	24,15	89	28,28	102	32,41	115	36,54
64	20,34	77	24,47	90	28,60	103	32,73	116	36,86
65	20,65	78	24,79	91	28,92	104	33,05	117	37,18
66	20,97	79	25,10	92	29,23	105	33,36	118	37,50
67	21,29	80	25,42	93	29,55	106	33,68	119	37,81
68	21,61	81	25,74	94	29,87	107	34,00	120	38,13
69	21,93	82	26,06	95	30,19	108	34,32	121	38,45
70	22,24	83	26,37	96	30,51	109	34,64	122	38,77
71	22,56	84	26,69	97	30,82	110	34,95	123	39,08
72	22,88	85	27,01	98	31,14	111	35,27	124	39,40
73	23,20	86	27,33	99	31,46	112	35,59	125	39,72
74	23,51	87	27,65	100	31,78	113	35,91	126	40,04
75	23,83	88	27,96	101	32,09	114	36,22	127	40,36

Eigenschaften. Der Chlorkalk des Handels soll ein rein weisses Pulver darstellen, welches meist mit Knollen untermischt ist, die aber beim Zerdrücken sich weder schmierig anfühlen, noch einen Kern von Kalk enthalten dürfen; er hat einen eigenthümlichen, von dem des Cl verschiedenen Geruch, zieht an der Luft Feuchtigkeit und CO_2 an und zerfliesst allmählich. In H_2O ist er nicht völlig lösl., sondern lässt einen beträchtlichen Rückstand von Kalkhydrat, welches stets Cl zurückhält. Chlorkalk zersetzt sich durch das Lagern, und zwar um so mehr, je höher die T. ist. Aus den Versuchen von Pattinson (Soc. Ch. Ind. **1888**. 188; F. J. **1888**. 461; vergl. auch Opl, D. **215**. 237) geht hervor, dass der Verlust mit der Zeit der Aufbewahrung steigt, dass derselbe bei 15,5° (60° F.) im Mittel 0,55 %, bei 21,1° (70° F.) 0,71 % und bei 26,6° (80° F.) 1,64 % im Monat beträgt. Bei 15,5° tritt eine Zersetzung nach der Gleichung: $6CaOCl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2$ nicht ein, wohl aber bei höheren T. Nach der Gleichung: $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$ wurde bei allen Proben O entwickelt.

Die folgende Tabelle zeigt die Veränderung des Chlorkalks nach 11 Monaten, während deren die T. 60, 70 und 80° F. fast konstant inne gehalten wurden.

	11. Januar 1887	13. Dezember 1887		
		15,5°	21,1°	26,6°
$CaOCl_2$	64,57	53,84	50,62	34,16
Calciumchlorid	0,22	8,40	10,80	23,72
Calciumchlorat	0,26	—	1,25	3,99
Calciumkarbonat	3,16	3,07	3,07	3,11
Calciumhydrat	19,41	19,71	20,30	21,05
Magnesia	0,31	0,29	0,29	0,29
Eisenoxyd	0,07	0,07	0,07	0,07
Thonerde	0,33	0,33	0,28	0,28
Manganoxyd	Spur	Spur	Spur	Spur
Kieselsäure	0,50	0,45	0,45	0,45
Wasser (Differenz)	11,17	13,84	12.87	12,98

Explosionsartige Zersetzungen des Chlorkalks sind von A. W. Hofmann und Pattinson in verschlossenen Glasflaschen, von Kunheim bei einem Fass beobachtet.

Constitution des Chlorkalks (Lunge, Sodaindustrie 1879. **2**. 710 bis 722; Kraut, A. **214**. 354; **221**. 108; Lunge und Schäppi, D. **237**. 63; Lunge und Naeff, A. **219**, 129; Lunge, A. **223**, 106; Lunge und Schoch, B. **1887**. 1474). Odling gab dem Chlorkalk 1861 die Formel $Ca{\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}}$ und formulirte seine Bildung $Ca(OH)_2 + Cl_2 = Ca{\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}} + H_2O$. Kolb kommt nach seinen Versuchen zu der Formel $2CaOCl_2, H_2O + Ca(OH)_2$ und Stahlschmidt zu $2Ca{\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OCl}} + CaCl_2 + 2H_2O$.

Die beiden Letzteren wollen durch ihre Formeln dem im technischen Chlorkalk stets vorkommenden Kalkhydrat Rechnung tragen. Bolley, Göpner und Wolters nehmen dagegen an, dass dieses Kalkhydrat nur von dem entstandenen Chlorkalk bezw. dem Chlorcalcium umhüllt wird, während nach Richters und Junker sowohl die hygroskopische Verbindung $CaOCl_2$ als auch $CaCl_2$ dem Kalkhydrat H_2O entziehen und es dadurch für trockenes Cl unangreifbar machen. Nach den Formeln von Kolb und von Stahlschmidt könnte der Chlorkalk nicht mehr als 39,01 % wirksames Cl enthalten; da man aber selbst im Grossen einen Chlorkalk mit mehr Cl erzielt, der daneben immer noch Karbonat und Chlorat enthält, so können die Formeln nicht richtig sein. Nach den Untersuchungen von Lunge muss für den festen Chlorkalk die Odling'sche Formel Ca.OCl.Cl angenommen werden.

Anwendung. Der Chlorkalk findet Verwendung in der Bleicherei, als Desinfektionsmittel und als Oxydationsmittel. Er wird gebraucht zur Darstellung

von Chloroform, zum Entfuseln von Spiritus, im Laboratorium zur Darstellung von Cl, zur Fällung des Mn als Superoxyd, zur Oxydation von Eisenoxydulsalzen u. s. w.

Herstellungskosten. Favre (Lunge, Sodaindustrie 1879. 2. 776) gibt eine Kalkulation, in der die Menge der HCl kaum theoretisch, d. h. also sicher zu niedrig ist.

610 kg gelöschter Kalk à 3 Frcs. für 100 kg .	18,30	Frcs.
800 kg Braunstein à 13 Frcs. für 100 kg . . .	104,00	„
2220 kg 22grädige HCl à 1,90 Frcs. für 100 kg .	41,80	„
450 kg Kohlen à 3 Frcs. für 100 kg	13,50	„
Arbeitslohn	19,40	„
Verpackung	17.50	„
Generalkosten und Reparaturen	30,00	„
1000 kg Chlorkalk von 110° G.-L.	244,50	Frcs.

L. Jahne (D. 263. 389) gibt einen Verbrauch von 670 kg Braunstein mit 67 bis 68% MnO_2 an für 1000 kg Chlorkalk von 100° G.-L.

Lunge (Sodaindustrie 1879. 2. 831) gibt folgende Kalkulation für die Arbeit mit Braunsteinregenerirung:

762 kg Kohlen à 9 M. per ton	6,86	Mark
587 kg Kalk zum Oxydiren à 18,50 M.	10,86	„
575 kg Kalk zu Chlorkalk à 20 M.	11,50	„
312 kg Kalksteinstaub à 10 M.	3,12	„
62 kg Braunstein à 13 M.	8,06	„
Löhne (inkl. Dampfkessel, Chlorkalkpacken etc.) .	17,70	„
Fässer	17,08	„
Generalkosten, Spesen etc.	49,82	„
1000 kg Chlorkalk	125,00	Mark

K. Jurisch (Ch. Ind. 1888. 100) berechnet, dass 1 kg elektrolytisch dargestellter Chlorkalk 18,3 kg Kohlen erfordert.

Wirthschaftliches und Statistik. Von jeher hat England den Chlorkalkmarkt beherrscht und wird diese Herrschaft auch nicht so bald verlieren, trotzdem Deutschland sowie Frankreich ihre Chlorkalkproduktion stark vermehrt haben. Ein Bild von der Entwickelung dieser Industrie in England geben folgende Zahlen. Es wurden produzirt

1799 = 52 t	1882 = 135 170 t
1852 = 13 100 t	1884 = 128 651 t
1878 = 105 044 t	1886 = 136 234 t
1880 = 131 606 t	

Der Preis, welcher 1799 168 £ für 1 t (à 1016 kg) betrug, fiel 1815 auf 80 £, 1840 auf 21 £, 1860 auf 11 £, 1878 auf 5 £ und war 1886 5 £ 17 sh 6 d (Eng. Min. Journ. 50. 336; W. J. 1891. 496).

Der deutsche Preis richtet sich nach dem englischen und betrug, so lange die 1885 zu Stande gekommene englische Konvention zusammenhielt, 120 bis 160 Mark. Beim Auseinandergehen der Konvention 1889 fiel der Preis und ist nach Gründung der United Alkali Company, der alle grossen Sodafabriken Englands beigetreten sind, auf 8 bis 9 £ gestiegen. Trotz vermehrter inländischer Produktion war die Nachfrage eine so grosse (1892 besonders in Folge des Auftretens der Cholera), dass noch eine starke Einfuhr aus England stattfand, die sich erst in den letzten Jahren verringert hat. Die englische Gesammtausfuhr betrug 1891 1 513 700 Cwt., 1892 1 489 970 Cwt., wovon allein 924 474 Cwt. nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika gingen.

Ein- und Ausfuhr von Chlorkalk nach bezw. von Deutschland[1].

Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t	von Grossbritannien t	nach Belgien t	nach den Niederlanden t	nach der Schweiz t
1885	6178	432	5096	19	54	149
1890	6647	552	5757	291	23	172
1891	3430	1356	2845	212	178	827
1892	2943	3569	2746	1343	728	819
1893	1926	3460	1802	2110	477	686

Ein- und Ausfuhr von Chlorkalk nach bezw. von Frankreich und Oesterreich.

Jahr	Frankreich[2]		Oesterreich[3]	
	Einfuhr t	Ausfuhr t	Einfuhr t	Ausfuhr t
1884	6815	4618	2468	95
1885	3863	4216	1607	329
1890	2374	3683	2500	266
1891	674	4458	867	311
1892	—	—	1016	38
1893			1459	216

[1]) Statistik des Deutschen Reiches.
[2]) Tableau général du commerce de la France.
[3]) Oesterreichisches statistisches Handbuch.

Lange.

Chlorsaures Kali.

Geschichtliches. Das chlorsaure Kali, $KClO_3$, wurde 1786 von Berthollet entdeckt und untersucht. Gay-Lussac (Gmelin-Kraut 1886. 2. 77) stellte es dar durch Sättigung einer Lsg. von 1 Thl. KOH in 3 Thln. H_2O mit Cl-Gas. Nach einigen Tagen wird die Lsg. zur Zerstörung des unterchlorigsauren Salzes nicht ganz bis zum Sied. erh. Beim Erkalten kryst. das meiste $KClO_3$ heraus: $6KOH + 6Cl = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$. Nach Morin tritt beim Eindampfen starke O-Entwickelung auf, so dass man nur 1 Aeq. $KClO_3$ auf 18 Aeq. KCl erhält. Wendet man statt des KOH K_2CO_3 an, so ist die Ausbeute nach Guthrie noch schlechter. Graham leitet Cl-Gas bis zur Sättigung zu einem innigen Gemenge von 1 Mol. K_2CO_3 und 1 Mol. trockenem $Ca(OH)_2$. Die Absorption erfolgt rasch unter Erwärmung auf 100° und Verdampfen des H_2O. Durch Ausziehen mit H_2O und Krystallisirenlassen erhält man das Salz. Liebig sättigt ein Gemenge von 1 Mol. KCl und 3 Mol. Kalk, welches mit H_2O zu einem dünnen Brei angemacht ist, mit Cl: $KCl + 3CaO + 6Cl = KClO_3 + 3CaCl_2$. Nach einem anderen Vorschlag von Liebig wird Chlorkalklsg. zur Trockene gedampft und aus dem mit H_2O aufgenommenen Rückstand durch Zusatz von KCl Chlorat kryst., dabei treten starke Verluste durch O-Entwickelung ein. Bei den Liebig'schen Methoden ist statt der theuren Kalilauge bezw. der Pottasche älterer Verfahren das billigere KCl verwendet; es braucht ausserdem nur ein Sechstel der sonst nöthigen Kalimenge angewendet zu werden, und schliesslich ist die Trennung des Chlorats von $CaCl_2$ leichter und vollständiger zu erreichen, als von KCl. Die fabrikmässige Darstellung wurde in England 1847 von Parnell in St. Helens eingeführt. An Stelle von Kalk verwenden Muspratt und Eschellmann (D.R.P. Nr. 26698) seit 1883 Magnesia.

Technische Darstellung[1]). Für dieselbe wird allgemein die erstgenannte Liebig'sche Methode angewendet, nur bildet man meist zunächst chlorsauren Kalk und setzt diesen mit KCl um. Der Gang der Fabrikation ist dann folgender:

1. Bereitung der Chloratrohlauge: Absorption von Cl in Kalkmilch.
2. Rohkrystallisation: Krystallisation von $KClO_3$ aus Chlorcalciumlaugen.
3. Reinkrystallisation.

1. Bereitung der Chloratrohlaugen. Die Absorption des Cl-Gases in Kalkmilch wird in gusseisernen Absorbern vorgenommen; früher verwendete man in England Steintröge von achteckiger Form,

[1]) Wir folgen im Allgemeinen den Beschreibungen von Lunge, Sodaindustrie 1879. II, 882 ff. und Jurisch, Das chlorsaure Kali. Berlin 1888.

„Oktagons“, und hat diesen Namen merkwürdiger Weise für die jetzt gebräuchlichen cylindrischen Gefässe beibehalten. Man drückt das Cl nicht mehr durch die Kalkmilch, da sonst die Cl-Entwickler einen zu hohen Druck aushalten müssen und leicht undicht werden würden, und da ausserdem die Zuleitungsröhren innerhalb der Absorber zu rasch zerstört werden. Wird nun das Cl nur auf die Flüss. geleitet, so muss die Absorption um so energischer verlaufen, je mehr Berührungspunkte das Cl mit der Kalkmilch findet, d. h. je energischer die Rührvorrichtung der Absorber wirkt. Diese sind stehende Cylinder (Jurisch, Chlorsaures Kali 1888. 16) aus Gusseisen, die durch einen aufgeschraubten Deckel verschlossen werden (Fig. 97 u. 98). Mitten durch den Deckel geht in einer Stopfbüchse die stehende Welle, deren Führung durch ein am Boden des Gefässes befestigtes Spurlager bewirkt wird; an der Welle sind horizontale Arme befestigt, die gegen einander um 60° versetzt und leicht nach oben gekrümmt sind, so dass sie bei der Umdrehung die Flüss. nach oben heben. Durch einen Zahnradantrieb wird das Rührwerk bewegt und macht 20 Umdrehungen in der Minute. Die Rührarme werden vortheilhaft durch eine unten an der Welle befestigte Schiffsschraube ersetzt, welche sich innerhalb eines oben und unten offenen Rohres bewegt und die Flüss. beständig vom Boden des Gefässes über den oberen Rand des Rohres hinüberbewegt. Der Deckel hat eine grosse, mit Wasserverschluss versehene Oeffnung, in welche ein Eintauchrohr gehängt werden kann; dieselbe dient zum Füllen der Absorber und zur Probenahme. Um zu verhindern, dass unabsorbirtes Cl weggeht, sind vier solcher Absorber zu einer Batterie vereinigt, und es ist die Einrichtung getroffen, dass der Reihe nach jeder Absorber erster wird und dass der mit frischem Kalk beschickte die Cl-ärmsten Gase aufnimmt. Fig. 99 u. 100 geben ein schematisches Bild der Gasführung.

Die Zirkulationsröhre dient zur Verbindung von Absorber 1 und 4, ermöglicht aber gleichzeitig die vollständige Ausschaltung eines Absorbers. Die Umschaltungen der Verbindungen werden durch hydraulische Verschlüsse bewirkt, welche U-Röhren darstellen, die zum Abschluss mit H_2O gefüllt und für die Herstellung der Verbindung wieder entleert werden. Für jede Umstellung sind im Allgemeinen drei Verschlüsse zu schliessen und drei zu öffnen. Die etwa noch unabsorbirt entweichenden Cl-Gase ziehen durch einen Thurm, in welchem durch ein in einer feinen Oeffnung endendes Rohr ein Regen von Kalkmilch erzeugt wird.

Man füllt die Absorber mit H_2O und trägt so viel gelöschten Kalk ein, dass eine Milch von 1,08 SG. entsteht; richtiger dürfte es sein, den Kalk in einem besonderen Gefäss mit H_2O zu der gewünschten Stärke zu löschen und die gesiebte Kalkmilch in die Absorber zu pumpen. Bei der Absorption von Cl erw. sich die Flüss., und zwar um so stärker, je konzentrirter das Gas ist; eine Erwärmung über 40° sucht man im Allgemeinen zu vermeiden. Man erkennt die vollständige Sättigung daran, dass sich die Flüss. rosa färbt, wieder kälter wird und nicht mehr nach Chlorkalk, sondern nach Cl riecht. Lackmuspapier soll von der Flüss. entfärbt und Jodkaliumstärkepapier blau gefärbt werden (ist noch viel unterchlorigsaures Salz vorhanden, so bleibt das Papier weiss mit einem dunklen Rand am Ende der benetzten Stelle).

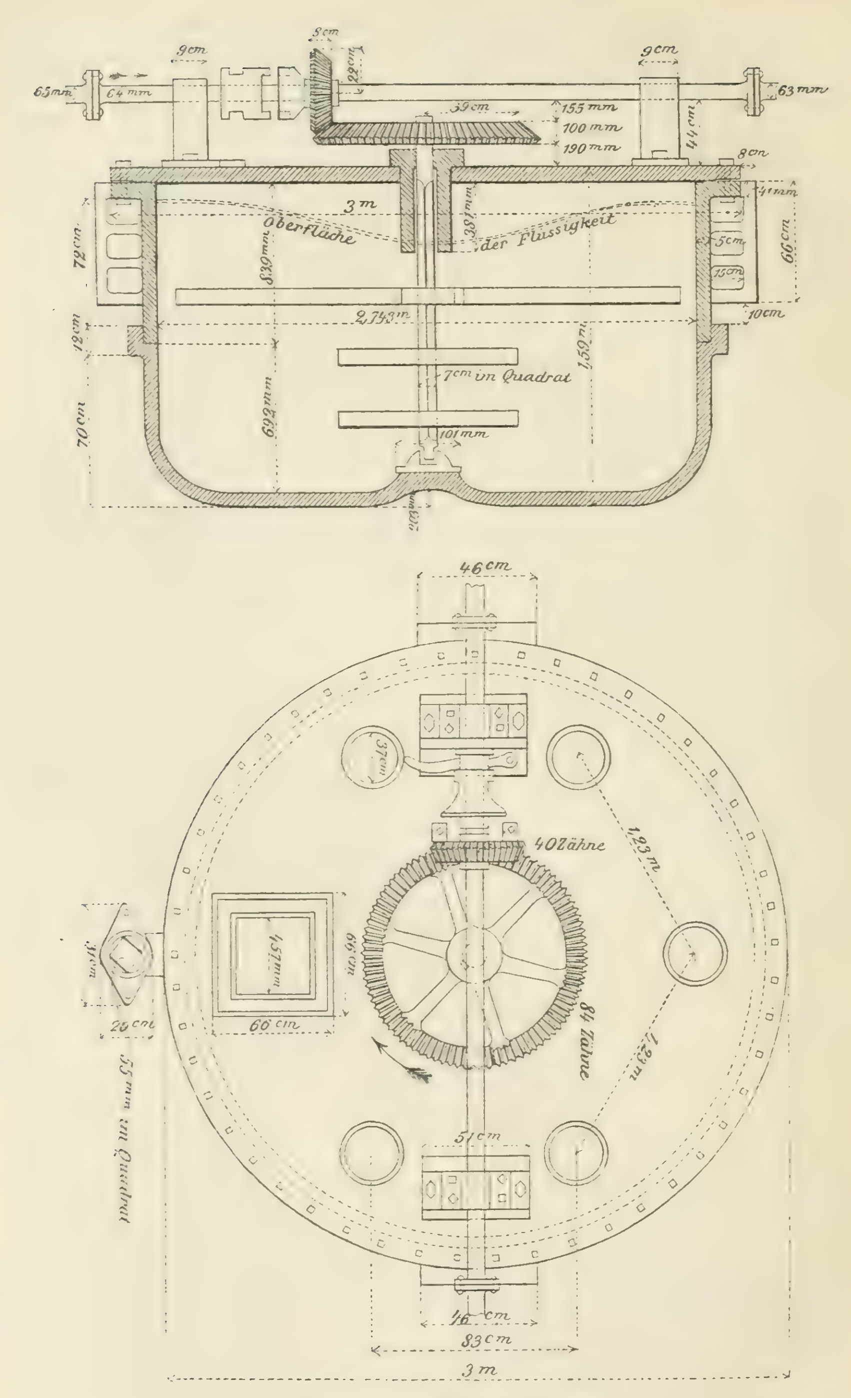


Fig. 97 u. 98. Chlor-Absorber.

Nach der Gleichung: $6\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 = 5\,CaCl + Ca(ClO_3)_2 + 6\,H_2O$ sollte die erhaltene Lauge auf 1 Aeq. chlorsauren Kalk 5 Aeq. $CaCl_2$ enthalten. Man findet in der Praxis durchschnittlich 5,5 Aeq. $CaCl_2$, einmal weil das Cl stets HCl-haltig ist, andererseits weil in den

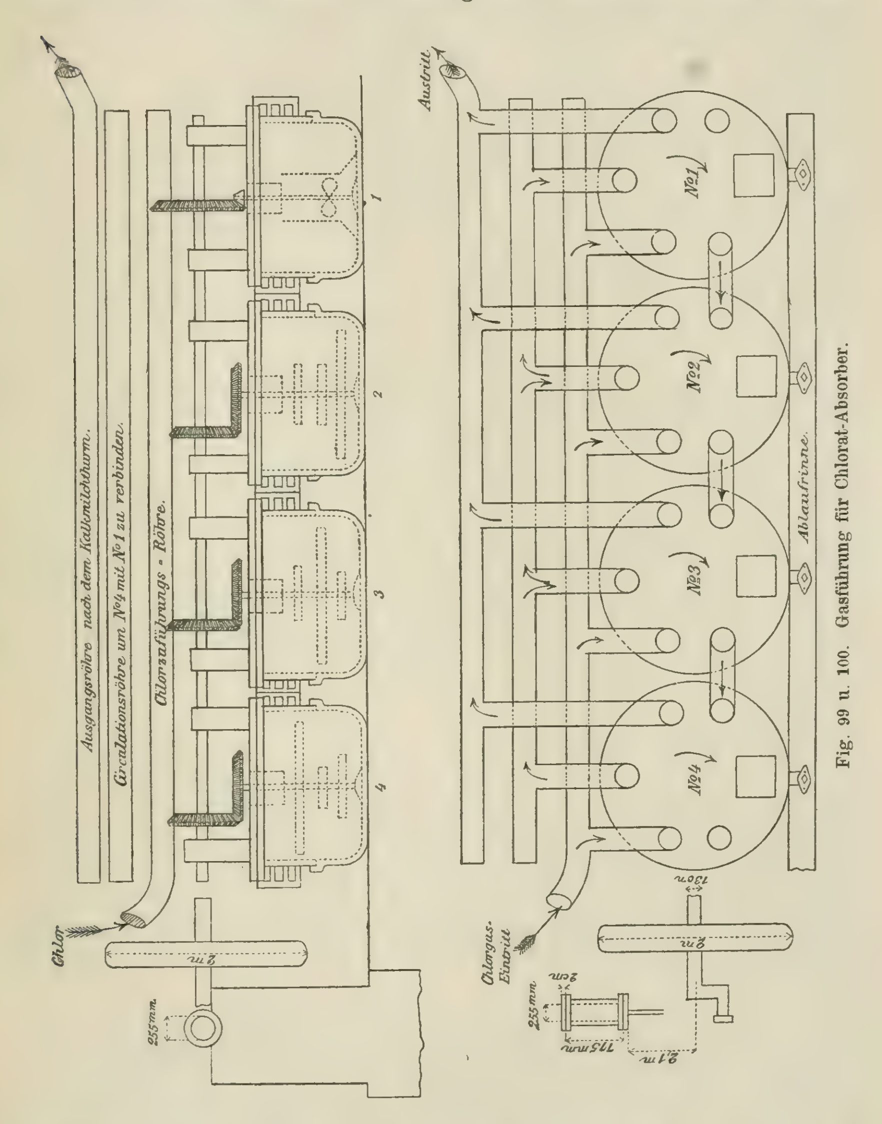


Fig. 99 u. 100. Gasführung für Chlorat-Absorber.

Absorbern sekundäre Reaktionen unter Entwickelung von O vor sich gehen. Eine grosse Rolle spielt bei diesen neben der T. die Konzentration der Laugen. Diese sollten nach Jurisch nicht über 29 bis 30° Tw. = 18 bis 19° Bé. stark werden, indessen werden in deutschen und französischen Fabriken Laugen bis zu 25° Bé. hergestellt, ohne dass der Gehalt an $CaCl_2$ erheblich erhöht würde.

Die Rosafärbung der Flüss. rührt von Permanganat aus dem Mn-

Gehalt des Kalks her, wie spektroskopisch und auf induktivem Wege von Bailey und Jones (Soc. Ch. Ind. 1893. 232) bewiesen wurde.

2. Rohkrystallisation. Die aus den Absorbern abgelassene Lauge kommt entweder in Klärgefässe oder wird nach Entfernung des freien Cl durch Behandlung mit Sodarückständen direkt durch Filterpressen gedrückt. Die genau abgemessene klare Lauge wird untersucht, mit der berechneten Menge KCl versetzt und in eisernen Gefässen eingedampft; man wählt meist Gusseisen, da dies am wenigsten angegriffen wird. Die Eindampfung geschieht mit freiem Feuer oder auch durch indirekten Dampf. Trotzdem Lunge nachgewiesen hat, dass sich Laugen von $KClO_3$ und $Ca(ClO_3)_2$ beim Eindampfen nicht zersetzen, will man in den Fabriken vielfach solche Zersetzungen beobachtet haben. Man dampft die Lauge in vielen Fabriken auf 39 bis 40° Bé. (heiss gemessen) ein und lässt dann kryst. Die auskryst. ca. 40° Bé. starken Mutterlaugen enthalten je nach ihrer T. 20 bis 35 g $KClO_3$ im Liter; sie können nicht weiter eingedampft werden, da sich das chlorsaure Salz dabei zersetzt. Die Furcht vor Zersetzung veranlasst manche Fabriken, die Laugen zunächst nur auf ca. 33° Bé. einzudampfen und erst, nachdem der grösste Theil des Chlorats durch Krystallisation entfernt ist, die Mutterlauge auf 39° Bé. einzuengen. Die erhaltene zweite Krystallisation ist dann weit unreiner als die erste; der Kohlenverbrauch ist natürlich höher als bei dem ersten Verfahren. Die Krystallisationsgefässe sind aus Schmiedeeisen oder Gusseisen; es sind davon so viele vorhanden, dass die Lauge in denselben auf die jeweilige Luft-T. abkühlen kann; dazu genügen im Winter 8 Tage, im Sommer sind dagegen 14 Tage erforderlich. Die Mutterlauge wird entweder durch ein Zapfloch am Boden abgelassen oder durch einen Heber abgezogen; stets sorgt man dafür, dass die Lauge ein Gefäss passiren muss, in welchem sich mitgerissenes Salz absetzen kann.

Durch Abkühlung dieser Mutterlaugen auf — 18° erhalten Hammil, Wylde und Auer (E.P. v. 1888, Nr. 15097) noch so viel Chlorat, dass die Lauge davon nur 13,5 g im Liter enthält; das SG. der abzukühlenden Lauge darf nicht über 1,360 betragen, da sonst $CaCl_2$ mitkryst. Aus den schliesslich erhaltenen Laugen wird durch Behandlung mit HCl Cl entwickelt. Zu dem Zwecke fliesst die Lauge in einen Chlorstein, der mit angewärmter HCl beschickt ist. Lässt man umgekehrt HCl zu der Chloratmutterlauge fliessen, so treten leicht heftige Explosionen auf.

3. Reinkrystallisation. Die meist derben, nadeligen Rohkryst. kommen, nachdem die $CaCl_2$-Lauge möglichst vollständig abgekühlt ist, auf eine schräge, unten durchlochte Bühne, auf der sie mit H_2O gedeckt werden, oder sie werden in einer Centrifuge abgeschleudert und in derselben mit H_2O gewaschen, oder endlich die Waschung geschieht in einer systematischen Laugerei, ähnlich wie beim Laugen der Sodaschmelze. Stets kommt es darauf an, das $CaCl_2$ möglichst zu entfernen. Die gewaschenen Kryst. werden in einem hölzernen, mit Blei ausgeschlagenen Gefäss oder in einem kupfernen Kessel durch Dampf in H_2O gelöst. Die Dichte der Lauge variirt, je nachdem man grobe oder feine Kryst. herstellen will, zwischen 16 und 20° Bé. Nach dem Klären der Lsg., welches durch Zugabe von etwas Soda be-

schleunigt wird, wird dieselbe in die Krystallisirgefässe — Holzkästen, die mit Blei ausgeschlagen sind — abgelassen. Die nach dem Abkühlen bleibende Mutterlauge benutzt man noch mehrmals zum Lösen von Rohkryst. Die Kryst. werden auf einem Nutschfilter abgesaugt und dann getrocknet. Bei der Trockenvorrichtung ist Holz möglichst zu vermeiden, da durch geringe Reibung der Kryst. auf Holz der ganze Raum in Brand gerathen kann.

Verwendet man Magnesia statt Kalk zur Absorption des Cl, so verläuft die Reaktion fast quantitativ; man erhält auf 1 Aeq. Chlorat nur 5,1 Aeq. $MgCl_2$. Muspratt und Eschellmann entfernen dann noch einen Theil des $MgCl_2$ durch Krystallisation und erhalten Mutterlaugen, die nur 10 bis 20 g Chlorat im Liter enthalten. Durch Zersetzung des $MgCl_2$ nach dem Verfahren von Weldon-Pechiney soll die Magnesia in brauchbarer Form regenerirt werden.

Auf elektrolytischem Wege werden in neuerer Zeit nicht ganz unbeträchtliche Mengen $KClO_3$ hergestellt.

Untersuchung. 1. Chloratrohlaugen.

a) 5 ccm der Lauge werden in einem Kolben nach Zugabe von H_2O und einem Tropfen Alk. so lange gekocht, bis aller Cl-Geruch und die rothe Färbung verschwunden sind. Nach dem Abkühlen setzt man 50 ccm einer sauren Eisenvitriollsg., die etwa 40 ccm (a ccm) Einhalbnormal-Fe-Lsg. entsprechen, hinzu, schliesst den Kolben mit einem Ventilstopfen und kocht 10 Min. Nach der Abkühlung titrirt man mit b ccm Einhalb-Normal-Chamäleon zurück (1 ccm Einhalb-Fe = 0,01021 g $KClO_3$ oder 0,00862 g $CaCl_2O_6$). Die Lauge enthält in 1 l 2,042 (a — b) g $KClO_3$ oder 1,725 (a — b) g $CaCl_2O_6$. Zur Umsetzung sind erforderlich für 1 l Lauge 1,242 (a — b) g KCl. — b) 5 ccm der Lauge werden wie vorher vom freiem Cl befreit, zu 250 ccm aufgefüllt und davon 30 ccm mit (c ccm) Einzehntel-Normal-Ag-Lsg. titrirt. Die Lauge enthält in 1 l 12,14 c g KCl oder 9,25 c g $CaCl_2$. — c) In 5 ccm wird freies Cl nach der Penot'schen Methode mit arsenigsaurem Natron bestimmt.

Berechnung des Aequivalentverhältnisses $CaCl_2O_6 : x\ CaCl_2$.

$$\frac{1{,}725\,(a-b)}{207} : 1 = \frac{9{,}25\,c}{111} : x;\ x = \frac{207 \times 9{,}25\,c}{111 \times 1{,}725\,(a-b)} = \frac{10\,c}{a-b}.$$

2. Chlorsaures Kali — Mutterlaugen.

Chlorat- und Chloridbestimmung wie vorher. Zur Kalibestimmung lässt man 10 ccm der Lauge in etwa 100 ccm einer alkoholischen Platinchloridlsg. mit 2,5 % $PtCl_4$ einlaufen. Nach 12 bis 24 Stunden wird das Kaliumplatinchlorid auf ein tarirtes Filter gebracht, mit Alk. ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Für die Berechnung wird zunächst sämmtliche Chlorsäure an Kali gebunden, etwa übrig bleibendes Kali als KCl berechnet: 1 g K_2PtCl_6 = 0,5018 g $KClO_3$; 1 g $KClO_3$ = 0,6082 KCl.

3. Verkaufswaare. 50 g werden in H_2O gelöst mit Einzehntel-Normal-Ag-Lsg. titirt. 1 ccm = 0,015 % KCl.

An chemisch reines Salz stellt das deutsche Arzneibuch von 1890 folgende Anforderungen: Die wässerige Lsg. 1 : 20 darf weder durch H_2S-Wasser, noch durch oxalsaures Ammonium, noch durch $AgNO_3$, noch durch Ferrocyankalium verändert werden. 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge, sowie mit je 0,5 g Zn-Feile und Fe-Pulver erw., darf einen Geruch nach NH_3 nicht zeigen.

Eigenschaften. $KClO_3$, MG. 122,5 mit 38,37 % K_2O und 61,63 % Cl_2O_5, kryst. in glasglänzenden, meist tafelförmigen Kryst. des monoklinen Systems. SG. 2,326 bis 2,35; es ist luftbeständig, schmeckt kühlend, herb, salpeterähnlich. Es löst sich in H_2O unter Wärmeabsorption; 100 Thle. H_2O lösen nach Gay-Lussac bei:

0°	13,32°	15,37°	34,43°	35,02°	49,08°	74,89°	104,78°	
3,33	5,60	6,03	8,44	12,05	18,96	35,40	60,24	Gewichtstheile,

nach Girardin bei:

28°	35°	40°	47°	65°	
9,5	12,3	14,4	18,3	29,1	Gewichtstheile.

Dichte der Lsgn. bei 19,5° nach Gerlach

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10%
SG.	1,007	1,014	1,020	1,026	1,033	1,039	1,045	1,052	1,059	1,066

$KClO_3$ schmilzt nach Berthelot bei 334°, fängt aber schon bei 352° an, sich unter Aufschäumen zu zersetzen, indem es O abgibt und zum Theil in KCl und überchlorsaures Kali übergeht.

Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es vollständig in KCl und O nach:

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + 2O; \; KClO_4 = KCl + 4O.$$

Mischt man $KClO_3$ mit Braunsteinpulver, Sand etc., so findet seine Zersetzung schon bei 240° vollständig statt.

Alle brennbaren Körper verbrennen. mit $KClO_3$ gemischt, beim Entzünden äusserst lebhaft; durch Reibung geben solche Gemische starke Explosionen. Deshalb ist beim Mischen die grösste Vorsicht geboten.

Die spez. Wärme des $KClO_3$ ist 0,210; seine Lösungswärme — 10 444 cal. Bei der Spaltung des $KClO_3$ in O und KCl erfolgt eine Wärmeentwickelung von 9713 cal.

Anwendung. $KClO_3$ wird verwendet zur Fabrikation von Zündhölzchen, namentlich der sogen. schwedischen, zur Fabrikation von Feuerwerkskörpern, von Zündern für Patronen u. dergl. Ferner in der Färberei und Druckerei als Oxydationsmittel, z. B. bei der Herstellung von Anilinschwarz; bei der Alizarinschmelze; dann in Laboratorien zur Darstellung von O und in der Medizin als Gurgelwasser etc.

Herstellungskosten. Jurisch (Chlorsaures Kali 162) gibt folgende Kalkulation für deutsche Verhältnisse bei der Arbeit mit dem Weldon-Verfahren:

3000 kg 20gradige HCl . . .	à 1 Mark	30,00 Mark		
25 kg Braunstein	à 12 „	3.00 „		
520 kg gebrannten Kalk . .	à 1.50 „	7.80 „		
260 kg Kalksteinpulver . .	à 0,75 „	1,95 „		
750 kg Kesselkohlen . . .	à 1,20 „	9.00 „		
	Materialien	5,175 Mark		
Arbeitslohn mit 50% Aufschlag		7,50 „		
Kosten der Cl-Bereitung				59,25 Mark
260 kg gebrannter Kalk .	à 1,50 Mark	3,90 Mark		
90 kg Chlorkalium 90—94%	à 21,15 „	19,03 „		
1000 kg Kesselkohlen . . .	à 1,20 „	12.00 „		
600 kg Brennkohlen . . .	à 1,15 „	6.90 „		
	Materialien	41,83 Mark		
Arbeitslohn mit 50% Aufschlag		9,00 „		
Kosten der Chloratfabrikation				50,83 Mark
Gesammtkosten für 100 kg Chlorat				110,08 Mark

Für 1 t nach dem Deacon-Prozess erzeugtes chlorsaures Kali berechnet Jurisch:

Für zersetzendes Material, Arbeitslohn, Kohlen . . .	166,13 Mark
12,730 kg HCl à 1,00 Mark	127,20 „
Kosten der Cl-Erzeugung	293,43 Mark
Kosten der Chloratfabrikation	508,30 „
Gestehungskosten für 1 t Chlorat	801,73 Mark.

Nach Jurisch sind von 100 Thln. Cl, die in die Absorber eingetreten sind
84,615% in der Rohlauge als $CaCl_2$ verloren,
4,615% während des Eindampfens in $CaCl_2$ übergegangen,
2,693% in der Mutterlauge als Chlorat zurückgeblieben,
8,077% im fertigen Kaliumchlorat enthalten.

Chlorsaures Natron

wurde früher aus dem $KClO_3$ durch Umsetzung mit einem Na-Salz erhalten, dessen Säure ein schwer lösl. K-Salz gibt; verwendet wurden Kieselfluornatrium und saures weinsaures Natron. Eine Umsetzung der Chloratrohlauge mit NaCl ist nicht möglich, da von den in der Lsg. vorhandenen Salzen das NaCl am schwersten lösl. ist und daher beim Eindampfen wieder auskryst. würde. Pechiney (D.R.P. Nr. 15493) entfernte aus der Chloratrohlauge zunächst einen grossen Theil des $CaCl_2$ nach dem Eindampfen auf 48° Bé. durch Kryst. und fällte aus der Mutterlauge durch Zugabe von Aetzkalk einen weiteren Theil als Oxychlorid aus. Die übrigbleibende Lauge enthielt auf 1 $CaCl_2O_6$ nur noch 0,3 $CaCl_2$ und wurde mit Na_2SO_4 oder Na_2CO_3 in eine Lsg. der Na-Salze verwandelt. Hauptsächlich die nicht zu vermeidenden mechanischen Chloratverluste bei den $CaCl_2$-Krystallen und dem Oxychlorid haben wohl die Aufgabe des Verfahrens veranlasst. Muspratt und Eschellmann (D.R.P. Nr. 27729) benutzen die Magnesiumchloratrohlauge, dampfen dieselbe auf 40° Bé. ein und scheiden durch Krystallisation etwa ein Fünftel des $MgCl_2$ aus. Die Mg-Salze werden durch NaOH und Na_2CO_3 in Na-Salze verwandelt und die Lsg. bis etwa 50° Bé. eingedampft; dabei scheidet sich NaCl aus, welches man aussoggt; aus der Lauge kryst. beim Erkalten Chlorat. Dabei wird die von Schlösing gemachte Beobachtung benutzt, dass aus einem Gemisch von NaCl und $NaClO_3$ 100 Thle. H_2O lösen

bei 122° 249,6 Thle. $NaClO_3$ und 11,5 Thle. NaCl,
„ 12° 68,6 „ $NaClO_3$ „ 11,5 „ NaCl,

dass also aus einer bis zu einer T. von 122° eingedampften gemischten Lauge nur $NaClO_3$ kryst.

Wirthschaftliches und Statistik. Auch für $KClO_3$ ist England Hauptproduzent und diktirt die Preise. Jurisch (Chlorsaures Kali, 222 ff.) gibt für das Jahr 1887 folgende Uebersicht:

Jährliche Chloratproduktion der Erde (in Tonnen).

Land	Chlorsaures Kali	Chlorsaures Natron	Anzahl der Fabriken
Grossbritannien	5550	100	10
Frankreich	500	100	2
Oesterreich	450	0	1
Deutschland	300	0	2
Im Ganzen	6750	200	15

Die deutsche Ausfuhr hat 1892 die Einfuhr um 126 t überstiegen; wenn der von Jurisch berechnete deutsche Verbrauch von ca. 1000 t sich nicht verändert hätte, so müsste die jetzige deutsche Produktion 1100 bis 1200 t betragen. Der Preis des $KClO_3$, der 1867 252 Mark war, fiel 1870 auf 198 Mark, erreichte 1872 seinen Höhepunkt mit 348 Mark und fiel dann fortwährend, bis 1885 ein Preis von 98 Mark erreicht war. 1891 begannen die Preise wieder zu steigen und betragen jetzt etwa 160 Mark. Die Preissteigerung findet ihre Erklärung nach Gehe's Bericht in dem vermehrten Bedarf zumal Russlands, das zur Herstellung

der nach französischem Rezept gefertigten Sprenggeschosse grosser Quantitäten bedurfte.

Ein- und Ausfuhr von chlorsaurem Kali und Natron nach bezw. von Deutschland.

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	von			nach		
			Grossbritannien	Oesterreich-Ungarn	Niederland	Belgien	Russland	Oesterreich-Ungarn
	t	t	t	t	t	t	t	t
1885	731	94	398	50	45	1	35	28
1890	550	506	349	48	101	103	87	60
1891	557	449	300	93	72	110	79	68
1892	555	681						
1893	764	850						

Die Ausfuhr von chlorsaurem Kali aus Frankreich betrug (Tableau général du commerce de la France):

1884	278 t	1887	236 t	1890	114 t
1885	316 t	1888	235 t	1891	216 t
1886	443 t	1889	170 t.		

Bleichflüssigkeiten.

1. Flüssiger Chlorkalk. Zum Gebrauch in Bleichereien, Färbereien etc. muss der feste Chlorkalk stets mit H_2O angerührt werden; es ist vorher erwähnt, dass dabei stets ein Rückstand von Kalkhydrat bleibt und dass dieser stets etwas von dem Bleichmittel zurückhält. Man stellt deshalb für den eigenen Fabrikbetrieb und für den Bedarf der nächsten Nachbarschaft besser die Flüss. direkt dar, indem man Cl von dünner Kalkmilch absorbiren lässt. Weiteren Transporten steht die geringe Stärke der Flüss. (etwa 7 % Cl) und die Kostspieligkeit der Versendung in Glasballons entgegen.

Zur Absorption benutzt man dieselben Gefässe wie für die Chloratdarstellung. Damit die Reaktion von Cl auf Kalk beim unterchlorigsaurem Salze stehen bleibe: $2\,CaO + 4\,Cl = Ca(ClO)_2 + CaCl_2$, wendet man eine Kalkmilch von höchstens 100 g Kalk im Liter an; man sorgt dafür, dass die T. der Flüss. nicht über 37° steige und dass stets etwas unzersetzter Kalk in derselben bleibe.

Zur Erhöhung der Wirksamkeit des Chlorkalks empfiehlt Lunge (D.R.P. Nr. 31741) einen Zusatz von Essigsäure oder Ameisensäure beim Bleichen. Da sich die organische Säure immer wieder regenerirt, so ist nur eine ganz geringe Menge von derselben nöthig, und da keine unlösl. Kalkverbindungen entstehen, so kann die bisherige Behandlung der Stoffe mit Säuren fortfallen.

1. $Ca(ClO)_2 + 2\,C_2H_4O_2 = Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2\,HClO$;
2. $2\,HClO = 2\,HCl + O_2$;
3. $Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,C_2H_4O_2$.

Zur Entfernung der letzten Bleichmittelreste aus der Faser dient der Antichlor, unterschwefligsaures Natron. Lunge schlägt statt

dessen die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Kolb die Anwendung von NH_3 vor: $4\,NH_3 + 3\,Ca(OCl)_2 = 3\,CaCl_2 + 6\,H_2O + 2\,N_2$.

2. Chlorsoda, Eau de Labarraque. Durch Einleiten von Cl in Sodalsg. bis zum Beginn der CO_2-Entwickelung erhält man eine Lsg., die neben NaCl und $NaHCO_3$ freie unterchlorige Säure enthält: $Na_2CO_3 + Cl_2 + H_2O = NaCl + NaHCO_3 + HOCl$. Durch weiteres Einleiten von Cl wird das $NaHCO_3$ zerstört, es bildet sich aber leicht Chlorat. Verschieden von dieser Flüss. ist die gewöhnlich als Chlorsoda (Fleckwasser) in den Handel gebrachte, durch Umsetzung des Chlorkalks mit Soda oder Glaubersalz erhaltene; dieselbe enthält neben NaCl unterchlorigsaures Natron.

$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,Na_2CO_3 = 2\,CaCO_3 + 2\,NaOCl + 2\,NaCl.$$

Im festen Zustande soll das Bleichmittel durch Ueberleiten von Cl über Sodapulver, welches 5 % H_2O enthält, hergestellt werden können, ebenso durch Verdunsten der Lsgn. im Vakuum. Brochocki (D.R.P. Nr. 34016) zersetzt Chlorkalk mit verd. Säure; dadurch soll unterchlorige Säure entstehen, welche zum grossen Theil in Cl und O zerfällt. Diese Gase werden der Einwirkung der Elektricität unterworfen. Der O soll sich dann ozonisiren und durch Wiedervereinigung mit dem Cl eine O-Verbindung von besonderer Bleichkraft geben.

Nach Untersuchung von Lunge und Landolt (Ch. Ind. 1885. 337) ist das von Brochocki in den Handel gebrachte Chlorozon nichts weiter als eine Lsg. von freier unterchloriger Säure in NaCl-Lsg., wie sie durch Cl jeder Herkunft und ohne Elektricität erhalten werden kann.

Storch (F. J. 1885. 256) hat ein Chlorozon untersucht, welches eine Lsg. von unterchlorigsaurem Natron neben NaCl und NaOH darstellte.

3. Die der Chlorsoda entsprechende Kaliverbindung — Eau de Javelle — war die erste bekannte Bleichverbindung; sie wird in derselben Weise bereitet, wie die Chlorsoda. Unter Eau de Javelle versteht man gegenwärtig aber stets die Natronverbindung, das oben besprochene Fleckwasser.

4. Magnesiableichflüssigkeit lässt sich nicht erhalten durch Einleiten von Cl in Magnesiamilch, weil selbst bei 0° schon hauptsächlich Chlorat entsteht. Durch Umsetzung von Chlorkalk mit $MgSO_4$-Lsg. erhält man eine Bleichflüss. von dem Chlorkalk analoger Zusammensetzung, die sich leichter zersetzt als dieser und deshalb rascher bleicht.

5. Thonerdebleichflüssigkeit, durch Zersetzen von Chlorkalklösg. mit schwefelsaurer Thonerde erhalten, ist noch leichter zersetzlich; ein Theil des durch die Umsetzung entstandenen Aluminiumhypochlorids spaltet sich sofort in Thonerdehydrat und freie unterchlorige Säure. Wegen des Gehalts an Al_2Cl_6 wirkt die Flüss. auch nach vollständiger Zersetzung als Antiseptikum. R. Weiss (D.R.P. Nr. 38048) stellt eine ähnliche Bleichflüss. durch Einwirkung von Cl auf Aluminatlösg. her.

6. Zinkbleichflüssigkeit. Das durch Doppelzersetzung aus Chlorkalklösg. und Zinkvitriol entstehende Zinkhypochlorid zersetzt sich theilweise unter Bildung von freier unterchloriger Säure, theilweise unter Freiwerden von O: $Zn(OCl)_2 + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,HOCl$; $Zn(OCl)_2 = ZnCl_2 + O_2$.

7. Bleichen mit Hülfe der Elektrizität (Ch. Ind. **1893**. 129). Hermin zersetzt zum Bleichen von Papierzeug $MgCl_2$ in fünf über einander angeordneten Bütten: die unten abfliessende Flüss. geht in die Bleichtrommel, der Papierbrei wird abgepresst und die Flüss. wieder zurückgepumpt: der Prozess ist kontinuirlich. Die Elektroden sind aus Platingaze in Bleirahmen mit Ebonitfassung. Fitzgerald und Falconer benutzen als Anoden Bleiplatten, welche oberflächlich peroxydirt sind (Lithanoden). Kellner tränkt den zu bleichenden Faserstoff mit Salz und lässt ihn über Walzenelektrodenpaare streichen, indem er zwei Lagen Faser durch einen Filz trennt. Die Anoden bestehen aus Pt oder Kohle. Bei Anwendung mehrerer Walzenpaare macht er die oberen und unteren Walzen abwechselnd positiv und negativ. Nach einem anderen Vorschlag zersetzt Kellner (D.R.P. Nr. 59218) Metallchloride und bringt die Ionen abwechselnd mit den Faserstoffen in Berührung.

Lange.

Kaliumsulfat.

Geschichtliches. Die Herstellung des Kaliumsulfats erlangte erst einige Bedeutung, als dasselbe 1861 zur Pottaschefabrikation benutzt wurde (Hofmann, Wiener Weltausstellungsbericht 1875; Pfeiffer, Handbuch der Kaliindustrie 1887). Nach der 1864 erfolgten Auffindung des Kainits in Stassfurt ging das Bestreben dahin, dieses Material für die Gewinnung von Kaliumsulfat nutzbar zu machen. Da der Kainit aber nie in grösseren Mengen rein vorkommt, vielmehr mit Carnallit, Kochsalz und anderen Salzen derart durchwachsen und zusammengelagert ist, dass sein durchschnittlicher Gehalt an K_2SO_4 22 bis 23% kaum übersteigt, so mussten für dessen Reindarstellung komplizirte Lösungs- und Krystallisationsprozesse angewendet werden. Die anhaltische, sowie die preussische Regierung unterstützten die Bemühungen der Fabrikanten durch Abgabe des Kainits zu Vorzugspreisen. Es wurde nun zwar durch diese Versuche eine nicht unbedeutende Gewinnung von Kaliummagnesiumsulfat für landwirthschaftliche Zwecke ins Leben gerufen, aber die Darstellung von Kaliumsulfat blieb zunächst noch unrentabel. Vorster und Grüneberg, Andrae und Grüneberg in Altdamm, sowie Wünsche und Göring in Stassfurt mussten den Betrieb wieder einstellen, und erst in den letzten Jahren ist es den Stassfurter Fabriken gelungen, eine tadellose Waare dauernd auf den Markt zu bringen. Inzwischen hatten Vorster und Grüneberg die Zersetzung des Chlorkaliums nach der Leblanc'schen Methode durch H_2SO_4 eingeführt und die gute Verwerthung der dabei als Nebenprodukt gewonnenen HCl sicherte diesem Verfahren auf lange Zeit den Vorzug vor jedem anderen.

Vorkommen. Kaliumsulfat kommt in den Stassfurter Salzen vor als Polyhalit $2CaSO_4, MgSO_4, K_2SO_4 + 2H_2O$, Kainit $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$, Schönit $K_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$.

Darstellung. Wie schon erwähnt, wird das Kaliumsulfat entweder aus Kainit oder Schönit oder durch Zersetzung von Chlorkalium mit H_2SO_4 dargestellt. Als Nebenprodukt wird dasselbe bei der Verarbeitung der Rübenmelasse und der Wollschweissasche auf Pottasche, sowie bei der J-Gewinnung aus der Asche der Seealgen oder Tange gewonnen.

I. Darstellung aus Kainit oder Schönit. Durch doppelte Umsetzung von KCl einerseits und Na_2SO_4 und $MgSO_4$ andererseits erhält man nicht direkt K_2SO_4, sondern es bilden sich schwerlösl. Doppelsalze, von denen das Kaliumnatriumsulfat sich kaum von Natron befreien lässt. Das Kaliummagnesiumsulfat dagegen ist in verschiedener Weise für die Darstellung des reinen Kaliumsulfat nutzbar gemacht worden. Erschwert wird diese Darstellung dadurch, dass die verwendeten Materialien meist gleichzeitig sowohl die Chloride als auch

die Sulfate des Ka. Na und Mg enthalten. Da nun durch die Krystallisation oder Ausscheidung des Kaliummagnesiumsulfats eine Reinigung erzielt wird und dasselbe ausserdem Handelsprodukt (sogen. Kalimagnesia) ist, so gehen die meisten Verfahren zur Darstellung von Kaliumsulfat von diesem Zwischenprodukt aus.

1. Darstellung von Kaliummagnesiumsulfat. Nach dem Verfahren von Borsche und Brünjes (D.R.P. Nr. 10701) werden in den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall eiserne cylindrische Gefässe mit wallnussgrossen Stücken von Kainit gefüllt. Zu diesem lässt man von unten her die vom kalten Erschöpfen der vorhergehenden Operation herrührende Lsg. entweder erw. zutreten, oder man nimmt die Erhitzung bis auf 80° erst im Lösegefäss vor. Die nach kurzem Stehen ges. Lsg. von 37° Bé. wird nach dem Klären in Krystallisirkästen abgelassen und gibt eine Krystallisation von künstlichem Schönit $K_2SO_4 . MgSO_4 + 6 H_2O$. Zu dem Rückstande im Lösecylinder wird H_2O von 30° gegeben und dadurch eine kaltges. Lsg. von 32° Bé. erhalten, die als Löseflüss. für die nächste Operation dient. Die Mutterlauge von der Schönitkrystallisation dient zum Lösen von Rohcarnallit. Der künstliche Schönit wird durch Decken mit kaltem H_2O von der Mutterlauge befreit. Das Bodensalz ist viel unreiner (besonders reich an Kochsalz und Kaliumnatriumsulfat) als das Wandsalz und wird deshalb gelegentlich umkryst.

Nach dem Verfahren von Dupré und Hake (D.R.P. Nr. 6053) wird sehr fein gemahlener Kainit bei 20 bis 25° mit einer kalt ges. Bittersalzlsg. verrührt. Die Lauge entzieht dem Kainit $MgCl_2$ und NaCl, und es bleibt Schönit zurück, der aber alles Unlösliche des Kainits enthält. In die Bittersalzlsg. gehen etwa 33% des K_2SO_4 über. Das Verfahren wird von der Stassfurter Chemischen Fabrik, vormals Vorster & Grüneberg, angewendet. H. Grüneberg (D.R.P. Nr. 18947) behandelt den Kainit bei 80 bis 100° mit einer ges. NaCl-Lsg.; dieselbe nimmt dabei etwa die Hälfte ihres Gewichtes an Schönit auf und lässt denselben grossenteils unverändert wieder auskryst.

Die Consolidirten Alkaliwerke in Westeregeln (D.R.P. Nr. 50596) kochen den Kainit mit einer $MgCl_2$-Lsg., die vorher mit KCl ges. wurde. Hierdurch wird dem Kainit H_2O entzogen, er zerfällt in ein feines, lange in der Flüss. suspendirt bleibendes Pulver, während die Verunreinigungen (Steinsalz, Anhydrit etc.) unverändert am Boden liegen bleiben und mechanisch von dem Schlamm, welcher der Hauptsache nach aus KCl und $MgSO_4$ besteht, getrennt werden können. Der gewaschene Schlamm bietet ein reines Material für die Darstellung von Kaliummagnesiumsulfat dar.

Dupré (D.R.P. Nr. 53237) verarbeitet Kainit gemeinsam mit Sylvinit (70 bis 75% KCl und 30 bis 25% NaCl). Durch die Schwerlöslichkeit des Schönits in Carnallitlsg. soll die Ausbeute an Kaliummagnesiumsulfat erhöht werden:

$$K_2SO_4 . MgSO_4 . MgCl_2 . 6 H_2O + KCl = K_2SO_4 . MgSO_4 . 6 H_2O + KCl . MgCl_2.$$

Precht (D.R.P. Nr. 10637, 13421, 19456), dessen Verfahren in Neustassfurt in Betrieb ist, stellt ein neues Kaliumbimagnesiumsulfat durch Kochen des Kainits unter Druck her. Je nachdem für die Zersetzung eine Salzlsg., die neben NaCl Schönit und $MgCl_2$ enthält, oder eine ges. KCl-Lsg. angewendet wird, treten folgende Zersetzungen ein:

$$3(K_2SO_4, MgSO_4 . MgCl_2, 6H_2O) = 2(K_2SO_4, 2MgSO_4 + H_2O) + 2(KCl, MgCl_2) + 16H_2O;$$

$$2(K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2, 6H_2O) = (K_2SO_4, 2MgSO_4 + H_2O) + K_2SO_4 + 2MgCl_2 + 11H_2O.$$

Der für die Zersetzung dienende Apparat (Fig. 101) besteht aus zwei über einander liegenden Kesseln, die mit einander so verbunden sind, dass das Ganze einen einzigen zusammenhängenden Hohlraum darstellt, der einem Druck von 6 bis 8 Atm. zu widerstehen vermag. In dem Oberkessel befindet sich das Cylindersieb *a* mit Löchern von 0,75 mm aus kräftigem Eisenblech, welches noch mit Kupferblech gefüttert ist. Im Unterkessel ist eine Schnecke *u* angeordnet, welche zum Entleeren dient; ausserdem hat derselbe einen Dampfmantel *b*, in den der Dampf bei *g* eingeführt wird. Durch das doppelte Mannloch *m* werden jedes-

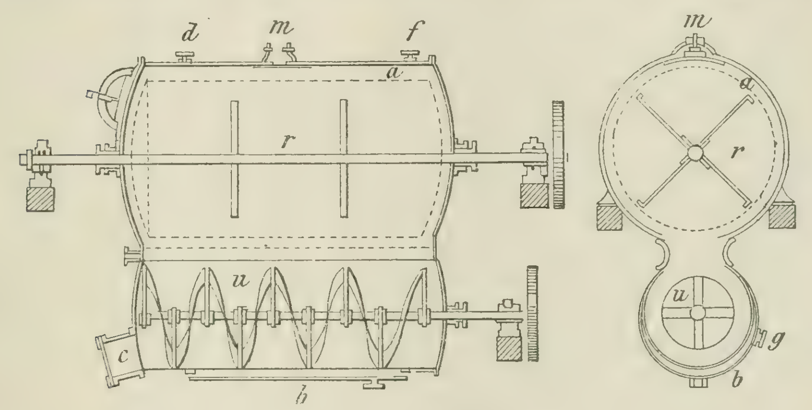


Fig. 101. Druckapparat von Precht für Zersetzung von Kainit.

mal 3000 kg Kainit in nussgrossen Stücken eingetragen und durch *d* so viel Zersetzungslauge von der vorhergehenden Operation eingelassen, dass das Sieb eben etwas eintaucht. Nach dem Schluss der Mannlöcher und eines Hahnes bei *d* wird das Cylindersieb durch die Weller in langsam drehende Bewegung gesetzt und durch *f* direkter Dampf eingeblasen. Man lässt den Dampfdruck auf 2 bis 4 Atm. steigen und setzt in 30 Minuten den gesammten Kainit in das neue Doppelsalz um. Dieses fällt durch die Sieblöcher in den Unterkessel, während Steinsalz und das Unlösliche des Kainits in dem Cylindersieb bleiben. Nachdem das Doppelsalz vermittelst der Schnecke *u* durch *c* entleert und der Kessel mit Lauge nachgespült ist, wird durch Oeffnen des Mannloches *m* der Siebinhalt auf demselben Wege entfernt. In dem Apparat werden täglich 27 t Kainit zersetzt. Behufs Reinigung von anhaftender Lauge und beigemengtem NaCl wird das Doppelsalz mit H_2O gewaschen und dadurch in Schönit übergeführt.

2. Darstellung von Kaliumsulfat. a) Aus Schönit und Chlorkalium. Schmidtborn stellte aus dem kryst. Schönit durch Umsetzung mit KCl in der Weise K_2SO_4 her, dass er zu der heissges. Lsg. des Schönits trockenes, gesiebtes KCl fügte; er nahm eine Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung an:

$$4(K_2SO_4, MgSO_4) + 6KCl = 4K_2SO_4 + 2(K_2SO_4, MgSO_4) + 2(KCl, MgCl_2).$$

Das entstandene $MgCl_2$ soll nach Grüneberg die vollständige Umsetzung verhindern, die Anwendung von mehr KCl die Ausbeute vergrössern und die nachträgliche Ausscheidung von Schönit verhindern: $2(K_2SO_4 . MgSO_4) + 8 KCl = 4 K_2SO_4 + 2(KCl . MgCl_2) + 2 KCl$. Aus der kochenden Lsg. scheidet sich beim Abkühlen das K_2SO_4 aus, man darf aber die T. nicht unter 40° sinken lassen, da sonst auch KCl auskryst. würde. Das K_2SO_4 wird in Centrifugen ausgeschleudert und kann durch Waschen leicht rein erhalten werden; die Mutterlauge wird nicht für sich verarbeitet, sondern wird bei der Verarbeitung des Rohcarnallits verwerthet.

Michels fand, dass sich der kryst. Schönit auch durch kalte KCl-Lauge umsetzen lasse; nach Precht gibt diese Methode bei systematischer Durchführung zwar grössere Mengen zu verdampfender Laugen, ist aber einfacher wie die oben beschriebene. Er hat dafür einen Apparat beschrieben (D. **243**. 48), durch den fortgesetzt KCl-Lsg. fliesst, während in entgegengesetzter Richtung stets frischer Schönit eingetragen wird, so dass dieser zunächst mit schon fast erschöpfter KCl-Lsg. zusammentritt und in dem Masse, wie er vorwärts bewegt wird, sich immer weiter in K_2SO_4 verwandelt und auf eine immer reichhaltigere KCl-Lsg. trifft. Dadurch wird eine vollständige Umsetzung und die bestmögliche Ausnutzung des KCl erreicht. Precht benutzt eine bei 50° ges. 30%ige KCl-Lsg., die nur 1.5% K_2SO_4 in Lsg. aufnimmt; zwei Drittel des KCl kommen zur Verwerthung, während ein Drittel desselben in der ablaufenden Lauge enthalten ist. Die Lauge soll zwecks Ausnutzung des KCl-Gehalts zur Umwandlung des Kaliumbimagnesiumsulfats in Schönit und die hierbei entstehende Lauge zur Zersetzung des Kainits dienen.

Pfeiffer hält es für möglich, dass der in Filterpressen abgepresste künstliche Schönit, durch Auswaschen mit mässig warmem H_2O direkt in der Presse in K_2SO_4 und eine vorzugsweise $MgSO_4$ enthaltende Lauge getrennt werden könne.

b) Aus Schönit oder Chlorkalium und Magnesiumsulfat durch Erhitzen im Ofen. Nach Schwarz zersetzt sich Schönit beim Glühen mit Kohle nach der Gleichung: $2(K_2SO_4 . MgSO_4) + C = 2K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + CO_2$; nach Precht ist zur vollständigen Abscheidung der MgO ein Kohleüberschuss und damit die Bildung von etwas Kaliumsulfuret erforderlich. Die porösen Schmelzen werden mit kochendem H_2O systematisch ausgelaugt. K_2SO_4 scheidet sich beim Erkalten der entstandenen Lauge aus, die MgO bleibt kalifrei zurück.

H. Müller in Leopoldshall glüht $MgSO_4$, KCl und Fe_2O_3 in äquivalenten Mengen. Die gewonnene schwarzrothe Schmelze wird durch Auslaugen in eine Lsg. von K_2SO_4 und eine in H_2O schwer, in der Sulfatlsg. unlösl. Magnesiaverbindung geschieden.

c) Aus Schönit oder Kaliumsulfat enthaltenden Salzlösungen durch Ammoniak. Dupré (D.R.P. Nr. 68572) leitet in Kainitlsg. so viel NH_3, als der Hälfte der in derselben enthaltenen Magnesia entspricht; die ausgeschiedene MgO wird filtr. und das Filtr. vollständig mit NH_3 ges. Dadurch wird die noch vorhandene MgO in Lsg. gehalten, und der ganze K-Gehalt scheidet sich als K_2SO_4 oder $K_3Na(SO_4)_2$ aus. Aus der übrigbleibenden Lauge kann durch Erhitzen mit dem beim ersten Einleiten von NH_3 erhaltenen Niederschlage von

MgO das gesammte NH_3 wiedergewonnen werden. Regulirt man den NaCl-Gehalt des Rohkainits entweder durch Decken mit wenig H_2O oder durch entsprechenden Zusatz von Kieserit, so dass derselbe dem $MgSO_4$-Gehalt äquivalent ist, und kühlt die Lsg. unter 0° ab, so scheidet sich Glaubersalz aus. Die vom Glaubersalz getrennte Lsg. gibt dann durch Behandlung mit NH_3 in der oben angegebenen Weise reines K_2SO_4.

II. Darstellung aus Kochsalz und Schwefelsäure (Blügel, D. 233. 54). Die verwendeten Apparate sind genau dieselben, wie sie ausführlich für die Natronsulfatdarstellung beschrieben sind; neben Flammen- und Muffelöfen für Handbetrieb haben sich die mechanischen Oefen von Jones und Walsh und Mactear eingeführt. Wegen des hohen Preises des KCl und weil das im Sulfat bleibende und bei dessen Weiterverarbeitung in die Pottasche übergehende KCl nicht nur nicht bezahlt wird, sondern den Preis des fertigen Produktes herunterdrückt, muss man eine vollständige Zersetzung im Sulfatofen anstreben. Zu dem Zwecke muss einerseits mit einem Ueberschuss an H_2SO_4 gearbeitet werden, der zum Theil verdampft und die gewonnene HCl verunreinigt und minderwerthig macht, andererseits muss auch die T. im Ofen höher gehalten werden, und dadurch wird natürlich das Ofenmaterial stärker angegriffen und muss häufiger reparirt werden.

Zur Zersetzung verwendet Blügel 60grädige H_2SO_4; an anderen Orten soll heisse 55grädige Säure angewendet werden, um das Verhältniss zwischen dem festen KCl und der flüss. Säure günstiger zu gestalten. Wegen des hohen Aequivalentgewichtes vom KCl kommen nur 85% 60grädige H_2SO_4 zur Verwendung (gegen 110% beim Kochsalz) und es liegt die Gefahr nahe, dass die Masse in der Sulfatschale trocken wird, noch ehe die H_2SO_4 das gesammte KCl „gelöst" hat.

Blügel hat vorgeschlagen, die eisernen Pfannen durch solche aus Chamottemauerwerk mit Gypsmörtel zu ersetzen.

Untersuchung. Das Salz wird je nach der Herstellung auf den Gehalt an freier Säure und KCl oder auf K_2CO_3 und KCl untersucht. Für die vollständige Analyse ist ausser der H_2SO_4-Bestimmung auch eine quantitative Kalibestimmung nöthig, aus der dann indirekt der nie fehlende Gehalt an Natron berechnet wird. Das Natron wird bei Gegenwart von CO_2 als Na_2CO_3, bei Abwesenheit desselben als Na_2SO_4 in Rechnung gestellt. Zur Kalibestimmung werden 10 g des Salzes in 350 bis 400 ccm H_2O und etwa 25 ccm 25%iger HCl gelöst und unter Aufkochen etwas weniger $BaCl_2$-Lsg. zugefügt, als nach der vorher ausgeführten H_2SO_4-Bestimmung zum Ausfällen der H_2SO_4 nöthig ist. Nach dem Abkühlen füllt man zu 500 ccm auf und pipettirt 10 ccm der klaren Flüss. zur Kalibestimmung. Der Niederschlag von $BaSO_4$ beträgt für 1 g H_2SO_4 1,337 g = 3 ccm $BaSO_4$, derselbe reisst aber erfahrungsgemäss so viel KCl mit sich nieder, als in der doppelten Menge Lsg. enthalten ist, es ist deshalb eine Korrektur so anzubringen, dass das erhaltene Resultat bei Verwendung von a g K_2SO_4 zu multipliziren ist mit $\frac{500 - 13a}{500 - 6a}$, also z. B. für 10 g 70%iges Kaliumsulfat mit $\frac{500 - 2,1}{500 - 4,2} = 1,0043$ [1]).

Eigenschaften. K_2SO_4; MG. 174; mit 54,02% K_2O und 45,98% SO_3, kryst. wasserfrei in harten, meist kleinen Kryst. des rhombischen Systems, SG. 2,64 bis 2,66, schmeckt schwach salzig-bitter, schmilzt in der Glühhitze (bei 1073° nach

[1]) Zur Untersuchung auf Natriumsulfat empfiehlt Pfeiffer (Ch. Z. 1877. 433) das Natrometer nach Pesier.

V. Meyer) und ist bei sehr hoher T. flüchtig. Die ges. Lsg. siedet nach Mulder bei 102,25°. In Kalilauge von 1,35 SG. ist K_2SO_4 unlösl., es löst sich, wiewohl schwierig, in wässerigem 20%igem essigsaurem Kali. ist unlösl. in absolutem Alk.

Das Handelsprodukt, wie es die Stassfurter Fabriken liefern, ist feinkörnig, von weissem oder grauem Aussehen. Das nach dem Leblanc-Verfahren hergestellte Produkt ist meist nicht so locker wie das in gleicher Weise produzirte Na_2SO_4.

Anwendung. Ausser zur Fabrikation von Pottasche findet das Salz Verwendung bei der Darstellung von Alaun; als Doppelsalz mit schwefelsaurer Magnesia, sowie als roher Kainit wird es als Düngemittel verwendet.

Wirthschaftliches. Während noch bis vor wenigen Jahren K_2SO_4 nur für die Pottaschegewinnung und hauptsächlich durch Zersetzung von KCl mit H_2SO_4 hergestellt wurde, wird dasselbe jetzt vielfach auch zu Düngezwecken benutzt und die Stassfurter Industrie liefert einen grossen Theil des Bedarfs. Während daselbst 1889 nur etwa 6000 t 90%iges Salz gewonnen wurden, stieg die Produktion 1890 auf 12947 t, 1891 auf 17980 t. Ausser dem vermehrten Bedarf in Deutschland, der zum Theil dadurch hervorgerufen wurde, dass einzelne Pottaschefabriken die Darstellung von Sulfat aufgaben und das reinere Stassfurter Salz verarbeiteten, veranlasste besonders die Durchführung der Mc Kinley-Bill in Amerika 1890 durch die Aufhebung des Zolls auf K_2SO_4 die erhöhte Produktion. Statt des früher dahin ausgeführten Kaliummagnesiumsulfats wurde jetzt Kaliumsulfat exportirt und bei dem doppelt so hohen Düngewerth desselben eine Frachtersparniss erzielt, die den Abnehmern zu Gute kommt.

Das Kaliumsulfat wird mit einem garantirten Gehalt von 98 bis 99% K_2SO_4 geliefert und auf der Basis von 90% gehandelt. 100 kg von 90% kosten bei einem Mindestgehalt von 90% 16,95 Mk., bei einem solchen von 96% 17,35 Mk. (1894).

Das Kaliummagnesiumsulfat (Kalimagnesia) wird entweder calcinirt oder kryst. geliefert. Ersteres mit einem Mindestgehalt von 48% K_2SO_4 und einem Höchstgehalt von 2,5% Cl, letzteres entsprechend mit 40% K_2SO_4 und 1% Cl. Der Preis der calc. Waare ist für 1894 auf 8,38 Mk. für 100 kg netto und 48%, der Preis der kryst. Waare auf 6,75 für 100 kg netto und 40% festgesetzt. Die Stassfurter Produktion betrug 1890 11686 t, 1891 12277 t 48%ige Waare. Weitere Statistik s. S. 269.

Betriebsresultate. A. Blügel (D. 233. 151) gibt 1879 folgende Kalkulation:

100 kg Chlorkalium 95 bis 98%	13,50 Mk.
85 „ 60grädige H_2SO_4 à 4,50 Mk.	3,83 „
25 „ Koks à 1,90 Mk.	0,48 „
Arbeitslöhne	0,80 „
Reparaturen, Amortisationen, allgemeine Kosten	0,80 „
	19,41 Mk.
Produkte: 117 kg Sulfat und 110 kg 20grädige HCl, letztere mit 0,50 Mk. verwerthet	0,55 Mk.
so bleiben für 117 kg Sulfat	18,86 Mk.
somit kosten 100 kg Kaliumsulfat	16,12 Mk.

Nach Michels (Pfeiffer, Handbuch der Kaliindustrie 1887. 369) sind zur Darstellung von 100 kg kryst. Schönit nöthig:

366 kg Rohcarnallit mit 16% KCl	
230 „ Kieserit	
3⅓ hl Braunkohlen à 30 Pf.	1,00 Mk.
Arbeitslohn	1,80 „
Sonstige Unkosten, Zinsen u. s. w.	0,74 „

Zur Darstellung von 100 kg Kaliumsulfat von 90% Reingehalt werden nach Michels gebraucht:

114,15 kg kryst. Schönit	
46,7 „ Chlorkalium mit 92% KCl	
1,9 hl Braunkohlen	0,57 Mk.
Arbeitslohn	0,34 „
Sonstige Unkosten, Zinsen u. s. w.	0,40 „

Lange.

Pottasche.

Geschichtliches. Die Pottasche, das für industrielle Zwecke hergestellte Kaliumkarbonat, fand früher eine ausgedehnte Verwendung und wurde noch bis in die Mitte dieses Jahrh. fast ausschliesslich aus der Holzasche gewonnen. Als aber die Wälder immer mehr ausgerottet wurden und die Produktionsorte in immer weitere Ferne verlegt werden mussten, und als ausserdem die industrielle Darstellung der Soda sich immer weiter ausdehnte, wurde der Verbrauch an Pottasche ein auf die Industrien beschränkter, welche das Kalisalz nicht entbehren konnten. Je mehr nun die Wälder gelichtet wurden, um so mehr musste man darauf Bedacht nehmen, andere Produktionsquellen für Pottasche aufzusuchen. Dubrunfaut stellte 1838 zuerst Pottasche aus Rübenmelasse in Frankreich, Varnhagen 1840 in Deutschland her. 1859 nahmen Maumenet und Rogelet ein Patent auf Darstellung von Pottasche aus Wollschweiss und brachten die ersten Proben dieses interessanten Produktes auf die Londoner Industrieausstellung von 1862. Da man gezwungen war, eine Verwendung für das bei der Darstellung sowohl der Rüben-, als auch der Wollschweiss-Pottasche abfallende schwefelsaure Kali zu suchen und die Leblanc-Sodaindustrie inzwischen sich schon weit entwickelt hatte, so versuchte man zunächst, dieses Abfallsprodukt nach dem Leblanc-Verfahren zu verarbeiten. Grüneberg führte die Fabrikation 1861 in Deutschland zuerst in den Grossbetrieb ein. Seitdem man das Verfahren auf das Stassfurter Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat ausgedehnt hat und dadurch über den Rohstoff für die Pottaschefabrikation in unbeschränktem Masse verfügen kann, gewinnt dasselbe von Jahr zu Jahr mehr an Bedeutung. Eine direkte Umwandlung des Chlorkaliums nach Art des Ammoniaksodaverfahrens ist bisher nicht geglückt, trotzdem es nicht an Versuchen gefehlt hat.

1. Pottasche aus Holzaschen (Muspratt, Techn. Ch., IV. Aufl. 4. 359, 855). Die mineralischen Bestandtheile des Holzes, welche entweder im Safte gelöst, oder in fester Form in der Holzmasse abgelagert sind, bleiben beim Verbrennen des Holzes als Asche zurück. Die Menge der Asche, sowie deren Zusammensetzung wechseln mit der Pflanzenart, den Theilen der Pflanze und mit der Zusammensetzung des Bodens, auf welchem die Pflanze gewachsen ist.

Für die Verarbeitung auf Pottasche eignen sich nur die Aschen solcher Pflanzen, in denen das K vorzugsweise an organische Säuren gebunden ist und die möglichst wenig phosphorsaure Salze und Kieselsäure enthalten. Von den für die Industrie überhaupt verfügbaren Aschen eignet sich die der Brennhölzer am meisten.

Lufttrockene Hölzer mit 20 % H_2O	% Asche	100 Theile Asche enthalten									
		Alkalien	CaO	MgO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	P_2O_5	CO_2
Föhre											
Kernholz .	0,138	13.04	39,25	10.80	5,36	3,04	—	1,80	—	0,36	21,87
Splint . .	0,182	16,88	34.62	6,78	4,77	2,76	2,65	2,40	4,96	3,87	19,50
Rinde . .	1,157	9,47	49,80	6,75	2,84	1,03	10,70	1,85	2,83	5,95	7,50
Tanne . .											
Kernholz .	0.242	13,88	39,60	7,52	3,51	1,64	1,35	2,20	3,20	0,39	25,30
Splint . .	0.204	18.03	37,25	5,45	3,22	1,18	—	2,75	—	3,42	21,76
Rinde . .	4,471	5,40	47,70	3,38	3,51	0,59	3,25	1,35	0,83	2,21	30,10
Birke . .	0,219	18.59	30,75	10,33	3,51	0,85	3,40	1,96	3,90	5,12	21,36

Die Gewinnung der Holzasche kann nur da in Frage kommen. wo man zum Zwecke der Urbarmachung des Bodens die Wälder zerstört und wo die fehlenden Kommunikationsmittel eine Verwerthung des Holzes als solches verhindern. In Amerika. Russland. Siebenbürgen. Illyrien und Ungarn gewann man und gewinnt man zum Theil noch durch Verbrennung ganzer Bäume oder nur von Zweigen und Abfällen die sogen. Waldasche zum Unterschied von der Brennasche. die aus der Verbrennung des Holzes in den Feuerungen erhalten wird. Zur Verarbeitung wird die Holzasche zunächst mit H_2O angefeuchtet und dann in Fässer gebracht. die mit einem doppelten Boden versehen sind. auf welchem durch Stroh eine Filterschicht gebildet wurde. Durch Aufgeben von H_2O auf die bis zu drei Vierteln ihrer Höhe mit Asche gefüllten Fässer werden die lösl. Bestandtheile ausgezogen. und zwar kann der erste Auszug, der etwa 20° Bé. stark ist. direkt weiter verarbeitet werden: der zweite. durch frisches H_2O hergestellte Auszug ist meist zu schwach und wird auf ein frisch gefülltes Fass übergefüllt. Durch dreimaliges Aufgeben von H_2O ist die Asche fast immer erschöpft: der Rückstand wird dann aus dem „Aescher" ausgeworfen und dieser von Neuem mit Asche beschickt. Der hauptsächlich aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk bestehende Rückstand wird als Düngemittel verwerthet. Die Laugen werden in grossen Pfannen meist in sehr unvortheilhafter Weise bei lebhaftem Feuer so lange eingedampft. bis eine Probe der Flüss. beim Erkalten erstarrt. und dann unter starkem Umrühren bei gemässigtem Feuer vollständig eingetrocknet. Die entstandene dunkelbraune Masse — Fluss oder Salin — wird zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht. Dies geschah früher in Töpfen (pot) und hat Veranlassung zu dem Namen Pottasche gegeben; jetzt wird dazu ein Flammofen verwendet. in welchem die rohe Pottasche so lange geglüht wird. bis die organische Substanz zerstört ist und die Waare ein bläuliches Ansehen. herrührend von der Bildung von Manganat, bekommt.

In Amerika stellt man Steinasche durch Auslaugen der Holzasche unter Zugabe von Aetzkalk her. dieselbe enthält nicht unbedeutende Mengen KOH und kann nicht im Calcinirofen geglüht werden. da sie dort schmelzen würde. Die Lauge wird deshalb in den Eindampfpfannen möglichst weit konz. und dann in Gefässe gelassen, in

denen sie erstarrt; die zerschlagenen Stücke kommen in den Handel. Die amerikanische Perlasche wird durch Auflösen von calcinirter Pottasche, die ohne Zugabe von Aetzkalk bei der Laugerei erhalten war, und nochmaliges Calciniren der geklärten Lauge hergestellt. Die in Russland aus Holzasche dargestellte Pottasche kommt unter dem Namen Kasanasche in den Handel.

Alle aus Pflanzenaschen hergestellten Pottaschen haben einen wechselnden, nicht unbedeutenden Natrongehalt und enthalten neben KCl und K_2SO_4 meist auch einige Procente unlösl. Salze.

2. Pottasche aus der Schlempekohle der Rübenmelasse. Die nach der Ausfällung des Zuckers aus der Melasse oder die nach deren Verarbeitung auf Spiritus verbleibende Schlempe, eine dünne Flüss. von etwa 4° Bé. wird mit $CaCO_3$ neutralisirt und kommt, nachdem der etwa entstandene Gypsniederschlag durch Klären entfernt ist, in eine eiserne Pfanne, in der sie mit oberschlächtigem Feuer, welches vorher den Calcinirofen geheizt hat, auf 38 bis 40° Bé. eingedampft wird. Diese Lauge fliesst dann in die hintere Abtheilung des Calcinirofens, wird hier trocken; der Rückstand kommt schliesslich in die vordere, der Feuerbrücke nächstgelegene Abtheilung. In der zweiten Abtheilung ist durch häufiges Durchkrücken ein Zusammenballen zu vermeiden; in der ersten Abtheilung soll die braun gefärbte Salzmasse weiss gebrannt, d. h. die organische Substanz zerstört werden. Die Masse brennt dabei und stösst widrig riechende Dämpfe aus; durch Zutritt von Luft sorgt man für möglichst vollkommene Verbrennung, die ausserdem durch den in der Schlempe enthaltenen Salpeter befördert wird. Die Hitze darf nicht so hoch gesteigert werden, dass die Masse im Ofen schmilzt, weil sie sich sonst schwer auslaugen lässt und ausserdem leicht Reduktion des Sulfats zu Sulfid eintritt. Neuerdings wird die erste Eindampfung der Schlempe nicht in offenen Pfannen, sondern in Vakuumapparaten vorgenommen. Zwillinger (D.R.P. Nr. 38419) behandelt die eingedickte, nicht zur Trockne gedampfte Schlempe zur Verkohlung in einer Retorte mit überhitztem Dampf und zerbröckelt die gebildete Kohle durch Einblasen von nassem Dampf. Bei der Veraschung der Schlempekohle geht der gesammte N verloren. Vincent (D. 230. 270) hat durch trockene Dest. aus eisernen Retorten eine Zeit lang in der Fabrik von Tilloy, Delaune und Co. in Courrières täglich 1600 kg Ammoniumsulfat und 1800 kg rohe Trimethylaminsalze neben 100 kg Methylalkohol dargestellt. Das Verfahren hat indessen keine weitere Verbreitung gefunden.

Einen Verdampfofen für kontinuirlichen Betrieb hat Schwager (D.R.P. Nr. 61336) konstruirt, auf den verwiesen sei (Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 28. 220).

Die weissgebrannte Schlempekohle oder Salin hat eine sehr wechselnde Zusammensetzung, besonders ist das Verhältniss von K zu Na kein konstantes, sondern abhängig von der Beschaffenheit des Bodens, auf dem die Rübe gewachsen. Aus den vorliegenden Analysen lassen sich etwa folgende Grenzzahlen ziehen:

K_2CO_3 .	30 bis 60%	KCl . .	6 bis 20%
Na_2CO_3 .	10 bis 50 „	Unlösliches	7 bis 20 „
K_2SO_4 . .	2 bis 18 „		

Zur Darstellung von reiner Pottasche wird die rohe Asche zwischen kannelirten Walzen gemahlen und systematisch gelaugt. Der in den Laugekästen bleibende Rückstand dient als Düngemittel; die Lauge läuft mit einer durchschnittlichen Konzentration von 27° Bé. ab.

Dieselbe wird nach einer ausführlichen Beschreibung von Greif (Chemikerztg. 1890, 1440) [1]) bis 40° Bé. eingedampft und in der Wärme geklärt; dabei scheidet sich K_2SO_4 (a) aus. Die klare Lauge lässt man in Krystallisationspfannen bis auf 27 bis 29° abkühlen und erhält eine Krystallisation, die der Hauptsache nach aus KCl (b) besteht. Man darf die Abkühlung nicht weiter treiben, da sich sonst schon hier ein Doppelsalz von Kaliumnatriumkarbonat ausscheiden und die Reinigung des KCl erschweren würde. Die Mutterlauge wird weiter konz. bis auf 50° Bé.; dabei scheidet sich Na_2CO_3 (c) aus, das leicht am Boden der Konzentrationspfanne anbrennt, wenn man nicht durch stetes Rühren und Abstossen angesetzter Krusten dem entgegen arbeitet. Nach einstündigem Stehen kommt die Lauge in eine Pfanne, in welcher sich beim Abkühlen bis auf 50° ein Gemenge von K_2SO_4 und KCl abscheidet, das zu der ursprünglichen Lauge zurückgeht; die Lauge wird in Krystallisationspfannen gezogen, in denen sie möglichst weit, manchmal unter Zuhülfenahme von Eis, abgekühlt wird. Hier scheidet sich ein Doppelsatz von Kaliumnatriumkarbonat $KNaCO_3 . 6H_2O$ (d) in grossen Kryst. aus, und zwar ist diese Krystallisation um so reichlicher und damit die Befreiung der Lauge von Na_2CO_3 um so vollkommener, je besser dieselbe abgekühlt wurde. Die von den Kryst. befreite Lauge wird zum dritten Male konz. und zwar je nach der Stärke der zu producirenden Pottasche auf 52 bis 57° Bé., wobei sich nochmals Na_2CO_3 ausscheidet, das zur zweiten Konzentration, der Auskochung des Na_2CO_3, zurückgeht. Die klare Lauge kommt in den Calcinirofen, wird hier zunächst zur breiigen Masse eingedampft, die man unter häufigem Durcharbeiten und unter Vermeidung des Schmelzens nach und nach stärker bis zur Rothglut erhitzt.

Es gelingt selten, durch die erste Calcination weisse Handelswaare zu erhalten; die Pottasche muss vielmehr durch nochmaliges Auflösen, wobei noch $CaCO_3$, Fe_2O_3 etc. zurückbleiben und sich auch noch K_2SO_4 und KCl ausscheiden, und nachheriges Konzentriren der Laugen und Calciniren des Rückstandes raffinirt werden.

Greif gibt folgende Analysen von Pottaschen, die aus verschieden konz. Laugen gewonnen wurden:

	52° Bé.	55° Bé.	57° Bé.
K_2CO_3 . .	81,0 %	90,0 %	92,3 %
Na_2CO_3 . .	12,0 „	3,3 „	2,4 „
K_2SO_4 . .	1,1 „	2,1 „	1,2 „
KCl . . .	2,4 „	2,8 „	2,0 „
H_2O . . .	2,5 „	0,4 „	0,6 „

Dabei ist der Gehalt an kieselsaurem und phosphorsaurem Kali nach Handelsusance auf K_2CO_3 verrechnet. Der Gehalt an Phosphat,

[1]) Eine schon sehr vollkommene Fabrikationsmethode ist früher von F. Kuhlmann in Lille in Hofmann's Bericht über den chemischen Theil der Londoner Ausstellung von 1862 beschrieben.

der zwischen 0,3 und 1,45 % schwankt, macht die Melassepottasche ungeeignet für die Fabrikation von Krystallglas, ihr Gehalt an Na_2CO_3 für die Herstellung von Schmierseifen.

Es erübrigt noch, auf die aus den Laugen entfernten Salze zurückzukommen. Das ausgeschiedene K_2SO_4 (a) wird mit kaltem H_2O so lange gewaschen, bis die abfliessende Lauge nur noch 10 bis 13° Bé. zeigt. Es hat im trockenen Zustande durchschnittlich einen Gehalt von 92 % K_2SO_4 neben 3 % KCl und 2,5 % K_2CO_3 und wird nach dem Leblanc-Verfahren auf Pottasche verarbeitet. Die erhaltene Lauge geht zur ersten Eindampfung zurück. Das KCl (b) wird gleichfalls mit kaltem H_2O gewaschen, bis eine Probe des getrockneten Salzes höchstens noch 1 % K_2CO_3 hat; es enthält dann durchschnittlich neben 89 % KCl 9 % K_2SO_4 und 1 % K_2CO_3 und wird nach der Zersetzung mit H_2SO_4 mit dem vorigen auf Pottasche verarbeitet; die Waschlauge geht ebenfalls zur ersten Eindampfung zurück. Die ausgeschiedene Soda (c) wird in einer Pfanne unter starkem Durchschaufeln mit einer 32 bis 34° Bé. starken heissen Na_2CO_3-Lauge behandelt. Wird sorgfältig unter Zerkleinerung aller grösseren Stücke und schnell gearbeitet, so bläht sich die Masse stark auf und es resultirt eine lockere, körnige, fast weisse Soda, die sich leicht auswaschen lässt. Man setzt das Waschen fort, bis die Lauge höchstens 38° Bé. zeigt, lässt ablaufen und deckt noch einmal mit reiner Sodalauge. Die Waschlaugen gehen zur Na_2CO_3-Auskochung zurück, wohin auch die Doppelsalzkryst. (d) gebracht werden. Die Soda wird nach dem Glühen direkt verkauft oder durch Auflösen etc. in Krystallsoda verwandelt.

3. Pottasche aus Wollschweiss (Wiener Weltausstellungsbericht **1875**. 400; Muspratt, Technische Ch. **1893** [4] 878). In der Wolle der Schafe sind als Wollschweiss (suint) Kalisalze der Oelsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure, sowie der Benzoësäure abgelagert, die fast 20 % der Rohwolle betragen. Die Salze werden beim Waschen mit H_2O leicht ausgelaugt und theils, um die Uebelstände zu vermeiden, welche beim Einlassen dieser Waschwässer in die öffentlichen Wasserläufe entstanden, theils um das Kali derselben nutzbar zu machen, entstand 1859, durch Maumené und Rogelet begründet, eine neue Pottasche-Industrie. Leider kann der Gehalt des Schafschweisses an K-Salzen nur an denjenigen Orten verwerthet werden, wo durch eine ausgedehnte Wollindustrie grossartige Wollwäschereien entstanden sind. Die rohen Wollfliesse werden systematisch gelaugt und die Lauge in derselben Weise weiter verarbeitet, wie es bei der Pottasche aus Schlempe beschrieben ist. Vortheilhaft unterscheidet sich die aus dem Wollschweiss erhaltene Lauge von der aus Schlempe erhaltenen durch den weit geringeren Gehalt an Na-Salzen. Erwähnt mag hier sein der von Landolt und Stahlschmidt berschriebene Ofen zum Verdampfen und Veraschen der Wollschweisslaugen, wie er in den Fabriken von Mehler zu Verviers und G. Fernau & Co. zu Brügge benutzt wurde (Fig. 102). Die zu verdampfende Flüss. gelangt durch das Zuflussrohr *d* in den links gelegenen Flammofen, dessen Abdampfraum durch die Zunge *g* in zwei Theile *A* und *B* getheilt ist. Die Zunge geht so tief herunter, dass sie 10 cm tief in die Flüss. eintaucht, wodurch die von der Feuerung *F* kommenden heissen Feuergase gezwungen werden, die Flüss. zu durchstreichen, sobald der Exhaustor

E in Thätigkeit gesetzt wird. Von *B* gelangen die Feuergase mit den Wasserdämpfen durch *a a* in den Canal *C* und von diesem in den senkrechten Canal *D*, in welchen oben das Saugrohr des Exhaustors einmündet. Nachdem die Flüss. in *A B* zur dünnen Syrupskonsistenz ver-

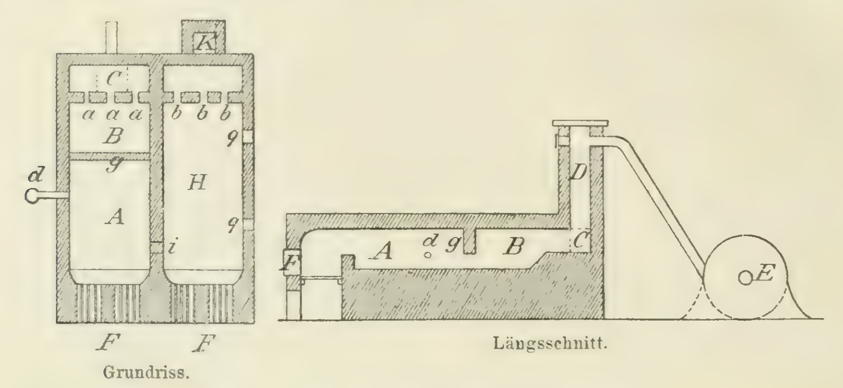


Fig. 102. Ofen von Landolt und Stahlschmidt.

dampft ist, wird sie nach dem Calcinirofen *H* gebracht und in diesem völlig eingetrocknet: die Gase und Dämpfe gelangen durch *bb* in die Esse *K*. Sobald die Masse im Calcinirraum zu brennen beginnt, wird die Verbindung des Ofens mit dem Schornstein abgesperrt. Die Verbrennungsprodukte nehmen dann ihren Weg durch den Canal *i* in den Verdampfofen und lassen hier ihre Wärme zu gute machen. Nach dem Ausbrennen wird die kohlige Masse durch die Arbeitsöffnungen *g g* entleert.

Aus dem Wollschweiss werden etwa 5 % vom Gewicht der Wolle an K_2CO_3 gewonnen.

4. Darstellung von Pottasche nach dem Leblanc-Verfahren (Blügel, D. 233. 56). Die Darstellung geschieht ganz in der bei der Soda beschriebenen Weise: als beachtenswerthe Umstände treten hier nur hinzu die grössere Flüchtigkeit der Verbindungen bei höheren T. und die Schwerlöslichkeit des K_2SO_4 in konz. Pottaschelsgn. In einem Ofen für Handbetrieb, dessen Schmelzabtheilung 6 qm und dessen Vorwärmabtheilung 5 qm Arbeitsfläche hat, lassen sich 30 Beschickungen von je 150 kg Sulfat, 130 bis 160 kg Kalkstein und 65 bis 80 kg Kohle in 24 Stunden machen. Es ist hier noch mehr als bei der Sodaschmelze auf eine möglichst aschenfreie Kohle zu achten, da die durch die Aschenbestandtheile veranlassten Kaliverluste mehr ins Gewicht fallen als die Natronverluste bei jener. Der Herd wird nicht wie bei der Sodaschmelze durch Abnutzung vertieft, sondern erhöht sich im Laufe der Zeit, weil die Pottascheschmelze Steine und Mörtel leichter durchdringt. Gute Pottascheschmelzen enthalten durchschnittlich 41 bis 45 % K_2CO_3, 0,5 bis 1,5 % K_2SO_4, 0,4 bis 1,0 % K_2S.

Der Drehofen hat sich auch für die Darstellung von Rohpottasche bewährt. Der von Precht (E.P. von 1885 Nr. 6644) zur Erschwerung des Schmelzens vorgeschlagene Zusatz von Magnesia zur Schmelze scheint sich in der Praxis nicht bewährt zu haben.

Die Rohpottasche wird in der systematischen Laugerei ausgelaugt; die Laugen dürfen nicht über 40 bis 45° warm werden, deshalb wird

das zum Laugen verwendete H_2O nur im Winter auf höchstens 30° angew. Man verwendet ein System von sechs Kästen und rechnet auf 100 kg Schmelze in 24 Stunden 0,7 bis 1,0 cbm Auslaugeraum. Bei guter Auslaugung sollen die Rückstände nur 0,2 bis 0,4 % K_2CO_3 enthalten. Die erhaltenen Laugen sind 22 bis 30° Bé. stark und enthalten im Liter 250 bis 300 g K_2CO_3 (KOH eingerechnet) neben 3 bis 15 g K_2SO_4, 3 bis 10 g K_2S und 3 bis 8 g KCl. Durch direktes Eindampfen dieser Laugen und Calciniren der erstarrten Salzmasse erhält man eine Pottasche, die durch Zersetzung des Ferrocyans und des gelösten Schwefeleisens gelb gefärbt ist, etwa 85 bis 92 % K_2CO_3 neben 10 bis 12 % K_2SO_4 enthält und für den Verkauf raffinirt werden muss. Zu dem Zwecke wird die Pottasche in so viel heissem H_2O gelöst, dass eine Lauge von 50 bis 52° Bé. entsteht, die man in besonderen Gefässen sich abkühlen und klären lässt. Dabei scheidet sich der grösste Theil des Sulfats, sowie das suspendirte Unlösliche ab, und man erhält durch Calciniren der klaren Lauge eine Pottasche von 95 bis 98 % K_2CO_3. Will man die doppelte Calcinirarbeit umgehen, so wird die Rohlauge zunächst carbonisirt entweder durch Einpressen CO_2-haltiger Feuer- oder Kalkofengase, oder indem man die Lauge über einen mit Koks oder Kalkstein gefüllten Thurm rieseln lässt und ihr die CO_2-haltigen Gase entgegenführt. Sollte dabei nicht alles K_2S zersetzt worden sein, so oxydirt man dasselbe durch Einpressen von Luft. Nach dem Klären der Lauge (Abscheidung von Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 etc.) kommt dieselbe in die durch die Abhitze des Schmelzofens geheizte Verdampfpfanne. Bei einer Konzentration von 30° Bé. beginnt die Ausscheidung von K_2SO_4; man dampft bis 55° und hat dann fast sämmtliches Sulfat und Ferrocyansalz ausgeschieden. Die Lauge muss sich in der Wärme klären, da sonst $K_2CO_3 + 2H_2O$ auskryst. würde, und die klare Lauge kommt direkt zur Calcination. Es ist verständlich, dass nur bei sehr sorgfältiger Entfernung des Sulfats und Ferrocyansalzes und nur bei Rohlaugen, die wenig KCl enthalten, gleich bei der ersten Calcination ein Salz erhalten wird, welches hochprocentig und nicht gefärbt ist.

5. **Neuere Verfahren zur Darstellung von Pottasche.** H. Grousiliers (D.R.P. Nr. 10552) wollte aus KCl und $(NH_4)_2CO_3$ in alkoholischer Lsg. durch Einleiten von CO_2 Bikarbonat fällen; da dieses aber im Alk. leichter lösl. ist als das Monokarbonat und letzteres dem Alk. H_2O entzieht und zerfliesst, so blieb die Ausbeute zu gering, und die Versuche mussten eingestellt werden.

Ortlieb (D.R.P. Nr. 5786, 9376) versetzt eine konz. KCl-Lsg. mit Trimethylamin und leitet CO_2 ein. Neben dem schwer lösl. Bikarbonat bildet sich Trimethylaminchlorhydrat. Kälte, Druck und Umrühren begünstigen die Abscheidung des Bikarbonats. Das Verfahren ist in kleinerem Massstabe in Croix in Ausübung gewesen, bleibt aber abhängig von der Beschaffenheit des Trimethylamins.

R. Engel (D.R.P. Nr. 15218) hatte gefunden, dass KCl und $MgCO_3$ bei der Behandlung mit CO_2 in wässeriger Lsg. sich so umsetzen, dass ein schwer lösl. Doppelsalz, Magnesiumkaliumbikarbonat neben $MgCl_2$ entsteht: $2KCl + 3MgCO_3 + CO_2 + H_2O = 2MgKH(CO_3)_2 + MgCl_2$. Das vom $MgCl_2$ durch Filtration befreite Doppelsalz zersetzt sich beim Erhitzen mit H_2O unter Entwicklung von CO_2 in unlösl. $MgCO_3$ und in Lsg. gehendes K_2CO_3:

$$2 MgKH(CO_3)_2 = 2 MgCO_3 + K_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Das Verfahren erschien sehr aussichtsvoll, und eine französische Gesellschaft richtete in Havre und Stassfurt Versuchsfabriken ein, die aber nach kurzem Bestande den Betrieb wieder einstellten. In neuester Zeit hat das Salzbergwerk Neustassfurt das Verfahren wieder aufgenommen und eine Reihe von Verbesserungen patentiren lassen. Das ausgeschiedene Doppelsalz kann zwar durch Filtration vom grössten Theil der Mutterlauge befreit werden, indessen bleiben durch die anhaftende Lauge stets 3 % Cl in Form von KCl bezw. $MgCl_2$ in demselben. Ein Auswaschen mit H_2O ist nicht statthaft, weil dadurch theilweise Zersetzung des Doppelsalzes eintreten würde. Nach dem Patent Nr. 55182 soll die Waschung vorgenommen werden mit einer Lsg. von doppelt kohlensaurer Magnesia, die durch Einleiten von CO_2 in Magnesiamilch oder durch Behandeln der letzteren mit CO_2 unter Druck hergestellt wird. Mit der erhaltenen Lsg. wird das Doppelsalz gut durchgerührt und dann auf Saugfiltern von der Lsg. befreit; es soll sich kein Doppelsalz zersetzen, und das auf den Saugfiltern bleibende Salz soll nur 0,2 bis 0,3 % fremde Salze enthalten. Die abfiltrirte Lsg. dient nach der Sättigung mit KCl und dem Zusatz von $MgCO_3$ wieder zur Darstellung von $MgKH(CO_3)_2$.

Die Zersetzung des Doppelsalzes durch Kochen mit H_2O ist nicht vollständig, da stets $KHCO_3$ und $MgH_2(CO_3)_2$ in Lsg. bleiben und die weitere Verarbeitung der dünnen Laugen erschweren. Durch Erhitzen des Doppelsalzes in Muffel- oder Flammöfen und darauf folgendes Auslaugen der geglühten Masse werden zwar die Uebelstände beseitigt und auch starke Laugen erhalten, aber die Arbeit wird zu theuer. Der gewünschte Zweck soll nach dem Patent Nr. 50786 vollständig erreicht werden durch Behandlung des Doppelsalzes mit H_2O unter Druck. Man soll bei einer T. von 140° arbeiten und so viel von der frei werdenden CO_2 durch ein Sicherheitsventil ausströmen lassen, dass ein Druck von 5 Atm. im Zersetzungsgefässe erhalten bleibt; die abgeblasene CO_2 ist sehr rein und kann direkt wieder für den Prozess nutzbar gemacht werden; $MgCO_3$ fällt vollständig und in dichtem, leicht waschbarem Zustande aus.

Wie beim Ammoniaksodaverfahren lässt sich auch hier keine vollständige Umsetzung des KCl in das schwer lösl. Doppelsalz erreichen. Wegen des höheren Preises von KCl muss dieses aber aus den Mutterlaugen wiedergewonnen und dazu die Lauge eingedampft werden. Da dieselbe stets Bikarbonat enthält, das sich allmählich zersetzt, so inkrustiren sich die Abdampfgefässe sehr bald mit $MgCO_3$. Nach dem Patent Nr. 57721 soll das Bikarbonat in Monokarbonat umgesetzt und die Ausscheidung verhindert werden entweder durch Einblasen von Luft in die auf mindestens 50° erw. Lauge oder durch Versetzen derselben mit Magnesia, Magnesiahydrat oder basischem Magnesiumkarbonat. Die klaren, vom Niederschlag befreiten Laugen werden im Vakuum verdampft.

Borsche und Brünjes (D.R.P. Nr. 37060) stellen zunächst ein Magnesiumammoniumkarbonat her, welches dann durch ein lösl. Kalisalz in das schwer lösl. Kalidoppelsalz umgesetzt wird. Ein Vorzug vor dem Engel'schen Verfahren ist nirgend bemerkbar, im Gegentheil dürften sich zu den Schwierigkeiten dieses Verfahrens noch die un-

vermeidlichen NH_3-Verluste hinzugesellt und die Arbeit im Grossbetrieb unmöglich gemacht haben.

Dupré (D.R.P. Nr. 47037. 52163. 58826) will Pottasche herstellen durch Umsetzung von K_2SO_4 mit Na_2CO_3. Dupré hat gefunden, dass eine bei 0° ges. Lsg. äquivalenter Mengen von K_2SO_4 und Na_2CO_3 beim weiteren Abkühlen eine Ausscheidung von kryst. Na_2SO_4 gibt. Die Abkühlung muss langsam vorwärts schreiten und die Bildung von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ durch hineingeworfene Krystallsplitter angeregt werden, da sich sonst leicht Krystalle von Na_2CO_3 mit 15 und noch mehr Molekülen H_2O, sogenannte Kryohydrate, bilden; vortheilhaft soll auch eine theilweise Ersetzung der Soda durch Bikarbonat oder Einleiten von CO_2 wirken.

Nach der Gleichung: $K_2SO_4 + Na_2CO_3 = K_2CO_3 + Na_2SO_4$ bildet sich also neben Glaubersalz, welches auskryst., Pottasche, die in Lsg. bleibt, durch Abschleudern der Lauge von den Kryst. getrennt und durch Eindampfen in fester Form gewonnen wird.

Nach einem anderen Verfahren behandelt Dupré in einem Bottich mit Rührwerk Sodalsg. mit einem Ueberschuss von K_2SO_4 bei gewöhnlicher oder erhöhter T. im offenen Gefäss oder unter Druck; es tritt eine Umsetzung ein etwa nach der Gleichung: $Na_2CO_3 + 3K_2SO_4 = K_2CO_3 + K_4Na_2(SO_4)_3$. Das Doppelsalz entspricht nicht immer der Formel $K_4Na_2(SO_4)_3$, sondern ist verschieden zusammengesetzt je nach der T. der Lauge, der Konzentration derselben, der Länge der Einwirkung u. s. w. Man kann die Stärke der Sodalsg. so wählen, dass die Pottaschelauge sogleich frei von Sulfaten ist. Dieselbe wird durch Saugfilter von dem Sulfatdoppelsalz getrennt, dann eingedampft, von Soda befreit und calcinirt. Das ausgeschiedene Doppelsalz wird mit überschüssigem Na_2CO_3 nach dem ersten Verfahren in K_2CO_3 und Na_2SO_4 umgesetzt.

Ueber das Verfahren von Daudenart (D.R.P. Nr. 51705) siehe Seite 487. Die Kalilauge soll durch CO_2 in Pottasche übergeführt werden. Die chemische Fabrik Buckau stellt aus den nach D.R.P. Nr. 5707 erhaltenen Alkalisulfatlaugen durch Umsetzung mit Schwefelbaryum Alkalisulfidlsg. her. Durch Einleiten von CO_2 in die 20° Bé. starke Lauge wird $NaHCO_3$ gefällt, während $KHCO_3$ in der Lsg. bleibt. Der entweichende H_2S wird in bekannter Weise nutzbar gemacht.

P. Römer (D.R.P. Nr. 66533. 67320. 67780) neutralisirt eine Lsg. äquivalenter Mengen K_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ genau mit Kalkmilch. Nach der Gleichung: $K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + Ca(OH)_2 = 2K_2CrO_4 + CaSO_4 + H_2O$ bildet sich neben Kaliumchromat $CaSO_4$, welches leicht abgepresst werden kann, wenn man bei einer T. von 60 bis 80° arbeitet; bei stärkerem Erhitzen bilden sich dagegen schwer lösl. Verbindungen, die sowohl K wie Chromsäure neben Ca und H_2SO_4 enthalten. Der in der klaren Kaliumchromat-Lsg. enthaltene Gyps wird durch Eindampfen im Vakuum bei 80° entfernt. Die Flüss. wird sodann so weit eingedampft, dass sie eine bei 35 bis 40° ges. Lsg. darstellt, und in diese wird unter guter Kühlung CO_2 eingeleitet. Nach der Gleichung: $2K_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O = 2KHCO_3 + K_2Cr_2O_7$ entsteht Kaliumbichromat, welches zum grössten Theil ausfällt und $KHCO_3$, welches gelöst bleibt. Die vom Niederschlage getrennte Flüss. wird auf 45 bis 50° Bé. eingedampft, wobei sich Kaliumchromat ausscheidet. Es

bleibt eine Lauge, die in der Hauptsache K_2CO_3 neben geringen Mengen Chromat enthält. Um aus derselben reines K_2CO_3 darzustellen, wird sie nochmals unter Abkühlung mit CO_2 ges., wobei nun $KHCO_3$ ausfällt, während das Bichromat gelöst bleibt. Das Bikarbonat wird durch Glühen in Karbonat verwandelt; das Bichromat geht wieder in den Prozess zurück.

Statt des K_2SO_4 kann auch Schönit oder Kainit als Ausgangsprodukt verwendet werden: $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O + K_2Cr_2O_7 + 2Ca(OH)_2 = 2K_2CrO_4 + 2CaSO_4 + Mg(OH)_2 + 7H_2O$. Das in den Laugerückständen der rohen Chromatschmelze zurückbleibende Calciumchromat kann ebenfalls durch den Prozess nutzbar gemacht werden.

Hydratisirte Pottasche. Für die Fabrikation von Flintglas und Krystallglas wird eine reine, besonders von Sulfaten freie Pottasche gebraucht. Man stellt zu dem Zweck eine 80%ige hydratisirte Pottasche her, indem man gewöhnliche Handelswaare zu 60° Bé. löst und die klar abgesetzte Lauge in flachen eisernen Schalen verdampft, bis sie dickbreiig geworden ist. Dann wird das Feuer unter der Schale entfernt, und der Arbeiter schaufelt, in der Schale stehend, die Masse so lange um, wobei er alle Knoten sorgfältig zerdrückt, bis sie feinkörnig und trocken geworden ist.

Reines Kaliumkarbonat. Zur Darstellung von chemisch reinem K_2CO_3 kann man nicht direkt von der gewöhnlichen Handelswaare ausgehen, da sich wegen der leichten Löslichkeit des Salzes eine Reinigung durch Krystall. nicht ausführen lässt. Vielmehr benutzt man eine K-Verbindung, die schwerer lösl. ist und deshalb durch Umkrystall. rein erhalten werden kann, und stellt aus diesem reinen Salz dann erst das reine K_2CO_3 her. Solche Verbindungen sind das saure weinsaure und das saure oxalsaure Kali, ferner der Kalisalpeter und das Bikarbonat. Durch Erhitzen des weinsauren und oxalsauren Salzes für sich oder durch Glühen des Salpeters mit Kohle bereitete man früher das reine Salz, jetzt wird es nur noch aus dem Bikarbonat durch Erhitzen in Silber- oder emaillirten Eisenschalen gewonnen [1]).

Untersuchung. Die Fabrikationsproben für die nach dem Leblanc-Verfahren hergestellten Zwischenprodukte werden genau in der bei Soda beschriebenen Weise täglich untersucht. Den Gang der genauen Untersuchung der Schlempekohle haben C. Heyer (Ch. Z. **1891**. 915, 1489) und Alberti und Hempel (Ch. Z. **1891**. 1623) angegeben, auf deren ansführliche Beschreibung hier nur verwiesen sei.

Für die Untersuchung der Handelspottasche sind die ersten drei Bestimmungen stets, die übrigen nur ab und zu auszuführen.

1. Gesammt-Alkalität, bestimmt durch Titriren mit Normal-HCl,
2. KCl, bestimmt durch Titriren mit Ag-Lsg.,
3. K_2SO_4, bestimmt durch Fällung mit $BaCl_2$,
4. KOH. Fällung der Lsg. mit $BaCl_2$, Auffüllen zu einem bestimmten Vol. und Titration eines aliquoten Theils der durch Absetzen geklärten, nicht filtr. Flüss. mit Normal-HCl,

---

[1]) Erwähnt seien hier die früher gebräuchlichen Schmelzmittel Schwarzer- und Weisser Fluss. Ersterer, durch Verpuffen von rohem Weinstein mit einer zur Verbrennung alles Kohlenstoffs ungenügenden Menge Salpeter, diente durch die äusserst fein vertheilt in ihm enthaltene Kohle als Reduktionsmittel; letzterer Fluss, erhalten durch Verpuffen von rohem Weinstein mit überschüssigem Salpeter, diente seines Nitrat- und Nitrit-Gehaltes wegen als Oxydationsmittel.

5. Kaligehalt. Nach dem Ansäuern der Lsg. mit HCl wird dieselbe entweder direkt mit Platinchlorid zur Trockne gedampft, oder bei Gegenwart grösserer Mengen von Sulfaten vorher von denselben befreit (S. . . .).
6. Kieselsaures Kali. Mehrmaliges Abdampfen der salzsauren Lsg. zur Trockne, Filtration der ausgeschiedenen SiO_2, Glühen und Wägen derselben.
7. Phosphorsaures Kali. Die mit HNO_3 übersättigte Lsg. wird mit Ammonnitrat versetzt und mit Molybdänlsg. gefällt und schliesslich die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.
8. Unlösliches.
9. Feuchtigkeit, durch schwaches Glühen ermittelt.

Für die Berechnung wird SiO_2 nicht an Kali gebunden, K_2CO_3 wird berechnet aus der Differenz zwischen dem Gesammtkali und dem im K_2SO_4 enthaltenen und dem dem KCl entsprechenden Kali; Na_2CO_3 ergibt sich aus der Differenz zwischen der Gesammtalkalität und dem vorher berechneten K_2CO_3.

Gräger (J. pr. 97. [1] 496) umgeht die Kalibestimmung und berechnet aus dem Unlösl., dem KCl, dem K_2SO_4 und der Gesammtalkalität den Natrongehalt der Pottasche. Gintl (W. J. **1887**. 328) macht nur Kali- und CO_2-Bestimmungen und berechnet daraus annähernd den Natrongehalt.

Weuse (Z. angew. Ch. **1891**. 691; **1892**. 233) bestimmt das K als Perchlorat.

Nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich 1890 soll das Salz in 100 Thln. mindestens 95 Thle. K_2CO_3 enthalten; dasselbe soll am Pt-Draht erh. der Flamme eine violette und nicht eine andauernd gelbe Färbung geben. Die wässerige Lsg. (1 = 20) darf durch H_2S nicht verändert werden. 1 Raumtheil dieser Lsg. in 10 Raumtheile Zehntel-Normal-Ag-Lsg. gegossen, muss einen gelblichweissen Niederschlag geben, welcher beim gelinden Erwärmen nicht dunkler gefärbt werden darf. Mit wenig Ferrosulfat- und Eisenchloridlsg. gemischt und gelinde erw. darf die Lsg. sich nach Uebersättigung mit HCl nicht blau färben. 2 ccm einer mit verd. H_2SO_4 hergestellten Lsg. des Salzes dürfen nach Zusatz von 2 ccm konz. H_2SO_4 und Ueberschichtung mit 1 ccm Ferrosulfatlsg. eine gefärbte Zone nicht geben.

Die Lsg. (1 = 20) in Essigsäure darf weder durch H_2S-Wasser, noch durch Bleinitrat verändert, noch nach Zusatz von verd. HN_3O_3 durch Silbernitrat nach 2 Min. mehr als opalisirend getrübt werden.

Eigenschaften. Das reine K_2CO_3; MG. 138; mit 68,12 K_2O und 31,88 CO_2, bildet eine feste, weisse Masse von 2,2 bis 2,3 SG., es schmeckt sehr alkalisch, aber nur wenig ätzend, schmilzt bei 1200° (bei 1045° nach V. Meyer) und verdampft in der Weissglühhitze. Es wird in der Glühhitze durch Wasserdampf in KOH und CO_2 zersetzt, durch CO nicht verändert. Mit 2 At. Kohle auf Weissglut erhitzt, entstehen K und KCO; beim Erhitzen mit Mg findet schon bei Dunkelrothglut Reduktion statt. Aus wässerigen Lsgn. kryst. ein Salz $2K_2CO_3 + 3H_2O$ in grossen glasglänzenden, monoklinen Kryst., die bei 100° nur einen Theil des Krystallwassers verlieren und einfach gewässertes Salz $K_2CO_3 + H_2O$ zurücklassen, welches erst bei 130 bis 135° langsam alles H_2O verliert. Das kohlensaure Kali ist unlösl. in Alk., entzieht demselben H_2O und zerfliesst dabei. 100 Thle. H_2O lösen nach Mulder bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	135°
89,4	109	112	114	117	121	127	133	140	147	156	167	205 Thle. K_2CO_3.

Der Sied. der ges. wässerigen Lsg. ist 135°. Gerlach gibt folgende Tabelle für die Sied. bei verschiedenen Konzentrationen:

In 100 Thln. H_2O Thle. K_2CO_3	= Mol.	Sied.	Thle. K_2CO_3	= Mol.	Sied.
13,793	0,1	101,2°	96,551	0,7	113,5°
27,586	0,2	102,5	110,344	0,8	116,4
41,379	0,3	104,2	124,137	0,9	119,3
55,172	0,4	106,15	137,930	1,0	122,2
68,965	0,5	108,3	206,895	1,5	134,25
82,758	0,6	110,8			

SG. und Gehalt von Pottaschelaugen bei 15°
(Lunge, Taschenbuch für Sodafabrikation etc., 2. Aufl., 217).

SG.	Grade Bé.	K_2CO_3 %	SG.	Grade Bé.	K_2CO_3 %	SG.	Grade Bé.	K_2CO_3 %	SG.	Grade Bé.	K_2CO_3 %
1.007	1	0,7	1,108	14	11,6	1,231	27	23,5	1,383	40	37,0
1,014	2	1,5	1,116	15	12,4	1.241	28	24,5	1,397	41	38,2
1,022	3	2,3	1,125	16	13,3	1,252	29	25,5	1,410	42	39,3
1.029	4	3,1	1,134	17	14,2	1,263	30	26,6	1,424	43	40,5
1,037	5	4,0	1,142	18	15.0	1,274	31	27,5	1,438	44	41,7
1,045	6	4.9	1,152	19	16,0	1,285	32	28,5	1,453	45	42,8
1,052	7	5,7	1,162	20	17,0	1,297	33	29,6	1,468	46	44,0
1,060	8	6,5	1,172	21	18,0	1,308	34	30,7	1,483	47	45,2
1,067	9	7,3	1,180	22	18,8	1.320	35	31,6	1.498	48	46,5
1,075	10	8,1	1,190	23	19,7	1,332	36	32,7	1,514	49	47,7
1,083	11	9,0	1,200	24	20,7	1.345	37	33,8	1,530	50	48,9
1,091	12	9,8	1,210	25	21,6	1,357	38	34,8	1,546	51	50,1
1,100	13	10,7	1,220	26	22,5	1,370	39	35,9	1,563	52	51,3

Anwendung. Pottasche wird benutzt zur Fabrikation der Schmierseifen. in der Glasfabrikation, in der Färberei, Bleicherei und Wollwäscherei: ferner zur Darstellung von Cyankalium, Ferrocyankalium und vieler anderer Kalisalze, ferner in der Konditorei und Schnupftabakfabrikation.

Betriebsresultate. A. Blügel (D. 233. 151) gibt 1879 folgende Kalkulation für die Darstellung von Pottasche nach dem Leblanc-Verfahren.

147 kg Kalisulfat à 16,12 Mk.	23,70 Mk.
140 kg Kalkstein à 0,80 Mk.	1,12 „
275 kg Kohlen à 1.30 Mk.	3,58 „
Arbeitslöhne	2.80 „
Reparaturen	1.00 „
Zinsen und Amortisation	1,00 „
Allgemeine Kosten	1,60 „
Fass	1.00 „
Verkaufskosten	1,00 „
100 kg 95- bis 98%iger Pottasche	36,80 Mk.

Dabei ist zweimalige Calcination angenommen; gelingt es, gleich beim ersten Calciniren fertige Handelswaare zu erzeugen, so soll sich dieser Preis um 2 Mk. erniedrigen.

Wirthschaftliches. Während noch vor 40 Jahren ausschliesslich Holzasche zur Verwendung kam und die russische Pottasche den Markt beherrschte, hat sich inzwischen eine vollständige Umwälzung vollzogen, sowohl bezüglich der Herkunft der Pottaschen, als auch bezüglich ihrer Reinheit.

Während der Export Russlands 1864 11000 t betrug, war er schon 1873 auf die Hälfte gefallen, der Export Amerikas hatte sich in derselben Zeit von 1900 t auf 388 t verringert, und selbst Russland spielt jetzt eine untergeordnete Rolle in der Versorgung anderer Länder mit Pottasche. 1874 schätzte H. Grüneberg die Gesammtproduktion folgendermassen:

I. Holzasche.	
Russland, Canada, Vereinigte Staaten von Nordamerika, Ungarn, Galizien	20000 t
II. Rübenasche.	
Frankreich 64%, Deutschland 24%, Oesterreich 8%, Belgien 4%	12000 t
III. Wollschweissasche.	
Frankreich, Belgien, Deutschland, Oesterreich	1000 t
IV. Künstliche Pottasche aus Kaliumsulfat.	
Deutschland, Frankreich, England	15000 t
Summa	48000 t

Seit jener Zeit ist die Gewinnung von Pottasche aus Rübenmelasse immer weiter zurückgegangen, da man den Zuckergehalt derselben besser verwerthen lernte und die zurückbleibenden Kalisalze des hohen Salpetergehalts wegen den Feldern als Düngemittel wieder zuführte. Jetzt wird die Pottaschefabrikation aus Schlempekohle nur noch als Nebengewerbe der Extraktion des Zuckers aus der Melasse durch das Strontianverfahren betrieben.

Inzwischen hat sich die Darstellung von Pottasche nach dem Leblanc-Verfahren sehr stark ausgedehnt, besonders da mehrere Sodafabriken beim Auftreten der Konkurrenz der NH_3-Soda den Sodabetrieb einstellten und die vorhandene Fabrikationseinrichtung mit wenig Mühe für die Darstellung der Pottasche geeignet machen konnten. Während 1874 von den 15 000 t der Grüneberg'schen Schätzung etwa die Hälfte (7250 t) auf Deutschland entfiel, produzirte dieses allein 1891 in 12 Fabriken 23 000 t.

Der Produktionswerth dieser Menge betrug 8 Mill. Mk. Seit 1887 beträgt der Ueberschuss der Ausfuhr über die Einfuhr für Deutschland jährlich etwa 10 000 t im Betrage von 3,6 Mill. Mk., während bis zum Jahre 1875 noch ein starker Import aus Russland stattfand.

In Stassfurt hat die Pottaschefabrikation nach Leblanc nicht Fuss fassen können, und zwar wohl hauptsächlich deshalb, weil dort der Preis der als Feuerungsmaterial zu verwendenden Steinkohlen ein zu hoher ist.

Das Verfahren von Borsche und Brünjes ist von den Vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall in grossem Massstabe eingerichtet worden, doch hat der Betrieb eingestellt werden müssen. Dass auch das Verfahren von Engel in der zuerst gegründeten Fabrik einer französischen Gesellschaft keine Erfolge erzielte, ist bereits erwähnt; wieweit das Verfahren durch die in Neustassfurt getroffenen Aenderungen verbessert worden ist, ist nicht bekannt, jedenfalls ist jetzt keine auf rein salinischem Wege aus KCl dargestellte Pottasche am Markt. In Leopoldshall macht man Versuche mit dem elektrolytischen Verfahren von Spilker und Loewe (D.R.P. Nr. 55 172).

Der Preis[1]) der Pottasche, der 1873 75 Mk. für 100 kg 90%ige Waare betrug, ist jetzt, trotzdem sich die Ansprüche an die Reinheit erheblich gesteigert haben, auf etwa 30 Mk. gefallen. Nach Blügel (D. **233**. 152) bestehen verschiedene Umstände, welche dahin wirken, dass der Marktpreis der Pottasche — Konjunkturen ausgeschlossen — sich nicht wesentlich über den Selbstkostenpreis erhebe. Einmal ist der Bedarf an Pottasche beschränkt, dagegen ist die Möglichkeit unbeschränkter Produktion und damit einer Ueberproduktion vorhanden. Andererseits ist eine erhebliche Ausfuhr deutscher Pottasche nach England und anderen Ländern kaum in Aussicht zu nehmen, weil die günstigen Bedingungen der englischen Sodaindustrie in gleicher Weise der dortigen Pottaschefabrikation zu Gute kommen und nicht aufgewogen werden durch den niedrigeren Preis des KCl, welches überdies zu einer sehr billigen Fracht nach England kommt.

Pottasche-Einfuhr nach Deutschland in Tonnen

Jahr	Gesammt-Einfuhr	von Oesterreich-Ungarn	von Frankreich	von Russland	von Belgien
1884	2 299	600	1 151	336	134
1885	2 163	724	758	410	202
1890	1 626	1 066	334	121	45
1891	1 844	1 389	259	136	52
1892	1 938				
1893	2 168				

[1]) Der Preis der Pottasche wird in Deutschland immer für die Basis von 90% K_2CO_3, in Frankreich für 100% bezw. für die Einheit K_2CO_3 normirt.

Pottasche-Ausfuhr aus Deutschland

Jahr	Gesammt-Ausfuhr	Belgien	Dänemark	Frankreich	Grossbritannien	Niederlande	Schweden	Verein. Staaten	Oesterreich-Ungarn	Russland
1884	8 347	306	722	222	1 665	1 697	1 080		830	172
1885	9 203	894	695	519	1 819	1 475	959	122	790	173
1890	10 633	976	874	1 184	1 470	2 865	1 042	535	502	160
1891	11 093	1 473		701	886	3 558	790	1 156	576	159
1892	12 232	933	674	1 453	2 371	3 058	904	1 823		
1893	10 865	1 637	661	840	1 001	2 836	1 093	2 154		

Ein- und Ausfuhr von Pottasche nach bezw. von Frankreich und Oesterreich-Ungarn.

Jahr	Frankreich		Oesterreich-Ungarn			
			Pottasche mit mehr als 85 % K_2CO_3		Minderwerthige Pottasche	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1884	946	13 890	—	—	1 164	1 373
1885	1 100	13 253	—	—	1 013	2 266
1890	2 135	12 717	630	2 150	34	1 704
1891	1 563	12 770	687	2 667	79	2 489
1892			102	2 425	62	1 375

Kaliumbikarbonat.

Beim Einleiten von CO_2 in eine ges. Lsg. von K_2CO_3 scheidet sich das schwerer lösl. Bikarbonat aus. Da das krystallisirende Salz die Oeffnung des Zuleitungsrohres leicht verstopft, so hat man nach Wöhler's Vorschlag die fein vertheilte Weinsteinkohle angewendet und CO_2 über die schwach befeuchtete Masse geleitet. Im Grossen setzt man möglichst reiner Pottaschelsg. so viel grobkörniges Holzkohlenklein hinzu, dass auf 4 Thle. Pottasche 1 Thl. Kohle kommt. Man bringt die Lsg. zur Trockne, breitet die Masse, deren H_2O-Gehalt genau regulirt wird, auf hölzernen Horden aus und setzt diese in einen dichten hölzernen Kasten. Durch den Kasten wird so lange CO_2 geleitet, bis alles Karbonat in Bikarbonat verwandelt ist. Je reiner die CO_2 ist, um so heftiger wird die Absorption sein, um so mehr H_2O wird aber auch die Pottasche enthalten müssen. Im Brohlthal wird die sehr reine natürliche CO_2, wie sie dort aus dem Boden quillt, zu dem Zwecke verwendet.

Zur Reindarstellung des Salzes wird das erhaltene Reaktionsprodukt in H_2O, welches auf 70 bis 80° erw. ist, eingetragen; eine höhere T. muss unbedingt vermieden werden, da das Salz sonst CO_2 verlieren würde, was überhaupt nie ganz zu verhindern ist. Die geklärte Lauge wird durch einen Beutel in irdene Satten filtr., in denen sie kryst. In der Mutterlauge häufen sich die fremden Salze der Handelspottasche, sowie K_2CO_3 an; man kann dieselbe daher nur wenige Male zur Lsg. neuer Mengen Rohbikarbonat verwenden, dann muss sie aus-

geschaltet und entweder zu einer minderwerthigen Pottasche calcinirt werden oder in derselben Weise wie die Pottaschelauge durch Krystallisation von K_2SO_4 befreit werden, um von neuem zur Fabrikation von Bikarbonat dienen zu können.

Eigenschaften. Das Kaliumbikarbonat, $KHCO_3$, MG. 100; mit 47,0 K_2O, 44,0 CO_2 und 9,0 H_2O, kryst. wasserfrei in grossen, durchsichtigen Kryst. des monoklinen Systems, es schmeckt salzig, schwach alkalisch. Die trockenen Kryst. sind luftbeständig, die feuchten verlieren an der Luft ebenso wie die Lsgn. des Salzes einen Theil ihrer CO_2. Die kalt ges. Lsg. enthält 20, die heiss ges. 41,6 % Salz: 1 Thl. Salz löst sich in 1200 Thln. Weingeist.

Anwendung. Das Salz wird hauptsächlich zur Darstellung des reinen K_2CO_3 gebraucht.

Aetzkali.

Zur Darstellung wird eine Pottaschelsg. von 10° Bé. zum Kochen erh. und so lange trocken gelöschter Kalk oder Kalkmilch hinzugefügt, bis eine Probe der filtr. Lauge mit HCl nicht mehr aufbraust. Durch starkes Kochen wird der Niederschlag körnig und setzt sich leicht ab; die klar abgeheberte Flüss. wird in gusseisernen Schalen eingedampft. Der Kalkniederschlag kommt in Vakuumfilter, deren Filterschicht durch ein poröses Steinmaterial gebildet ist, und wird hier mit H_2O vollständig ausgewaschen. Die schwachen Waschwässer dienen zum Verdünnen der Pottaschelsg. bezw. zum Auflösen der calcinirten Pottasche. Die Aetzlauge scheidet beim Eindampfen Sulfalt und Karbonat aus und wird so lange in starkwandigen Kesseln erh., bis eine Probe die gewünschte Stärke zeigt.

Nach dem Verfahren von Loewig (D.R.P. Nr. 21593) soll man nach dem Glühen eines innigen Gemenges von K_2CO_3 und Fe_2O_3 durch Auslaugen des entstandenen Kaliumferrids ebenso wie bei der analogen Sodaschmelze konz. Aetzlaugen erhalten, also erheblich an Eindampfkosten sparen.

Die Umsetzung von K_2SO_4 mit Kalk ist von verschiedenen Erfindern vorgeschlagen worden, aber wohl kaum mit besserem Erfolg durchgeführt als die analoge Umsetzung von Na_2SO_4. Neuerdings erhielt Espenschied (D.R.P. Nr. 55177) ein Patent auf Behandlung einer kalt ges. Lsg. von K_2SO_4 mit ½ Aeq. Kalk; dabei sollen angeblich 40 % des gesammten Sulfats in Aetzkali übergeführt werden.

Aus pyrophosphorsaurem Kalk und H_2SO_4 stellt Daudenart (D.R.P. Nr. 51705) sauren pyrophosphorsauren Kalk her, dessen Lsg. vom ausgeschiedenen Gyps getrennt und mit K_2SO_4 umgesetzt wird. Durch Umsetzung der entstandenen Lsg. von saurem pyrophosphorsaurem Kali mit Kalk wird das Ausgangsprodukt, pyrophosphorsaurer Kalk, zurückerhalten und Kalilauge gebildet.

Durch elektrolytische Zersetzung von KCl Kalilauge herzustellen, ist vielfach versucht worden; die Versuche sind meist gescheitert an der Schwierigkeit, haltbare Kohlenelektroden und die geeigneten Zellen herzustellen. Nach langjährigen Versuchen bringt die chemische Fabrik Griesheim elektrolytisch dargestellte Kalilauge in den Handel; das Verfahren ist nicht bekannt.

Aetzkali kommt in den Handel entweder in fester Form oder als Lauge von verschiedener Stärke (20 bis 50° Bé.).

Untersuchung. Wie bei der kaustischen Soda.

Das Arzneibuch für das Deutsche Reich 1890 verlangt die Erfüllung folgender Bedingungen: 1 g KOH in 2 ccm H_2O gelöst und mit 11 ccm Weingeist gemischt, darf nach einigem Stehen nur einen sehr geringen Bodensatz bilden. Diese Lsg. mit 50 ccm Kalkwasser gekocht, soll ein Filtr. geben, welches, in überschüssige HNO_3 gegossen, nicht aufbrausen darf (darnach ist ein Gehalt von ca. 15 % K_2CO_3 im Kalihydrat gestattet). Werden 2 ccm der mit verd. H_2SO_4 hergestellten Lsg. (1 = 20) mit 2 ccm konz. H_2SO_4 gemischt und mit 2 ccm einer ges. Lsg. von $FeSO_4$ überschichtet, so darf eine gefärbte Zone nicht entstehen. Die mit HNO_3 übersättigte Lsg. (1 = 50) darf weder auf Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ sofort verändert, noch durch $AgNO_3$ mehr als opalisirend getrübt werden. 10 ccm einer Lsg. von 5,6 g des Präparates zu 100 ccm sollen zur Sättigung mindestens 9 ccm Normal-Salzsäure bedürfen.

Eigenschaften. Das feste Aetzkali, Kaliumhydroxyd, KOH, MG. 56; mit 83,93 K_2O und 16,07 H_2O ist ein weisser, harter und spröder Körper vom SG. 2,1 und oft faserigem Gefüge; schmilzt noch unter der Rothglühhitze zum wasserhellen Oel und verdampft bei Rothglut in weissen, scharfen Dämpfen. Es zerfliesst an feuchter Luft durch H_2O-Absorption, an trockener Luft bedeckt es sich mit einer Kruste von Karbonat. Es bildet mit H_2O kryst. Hydrate, von denen $KOH + 2H_2O$ das bekannteste ist. Nach S. H. Pickering liegt der Erstarrungspunkt von $KOH + H_2O$ bei 143°, von $KOH + 2H_2O$ bei 35,5°, von $KOH + 4H_2O$ bei 32,7°. Während sich das geschmolzene KOH unter Erhitzung in H_2O löst, lösen sich die Kryst. unter Abkühlung darin auf. Die konz. Lauge erw. sich beim Verdünnen mit H_2O.

Sied. der Lsgn. bei verschiedenen Konzentrationen (Gerlach).

In 100 Thln. H_2O Thle. KOH	= Mol.	Sied.	Thle. KOH	= Mol.	Sied.
5,6	0.1	101,2°	50,4	0,9	116,85°
11,2	0,2	102,55	56,0	1,0	119,35
16.8	0,3	104,1	84	1,5	131,25
22,4	0,4	105,65	112	2,0	153,7
28,0	0,5	107,5	168	3	190
33,6	0,6	109,6	224	4	222
39,2	0,7	112	280	5	247,5
44,8	0,8	114,35	560	10	327,5

SG. und Gehalt von Kalilaugen bei 15°
(Lunge, Taschenbuch für Sodafabrikation etc., 2. Aufl. 224).

SG.	Grade Bé.	K_2O %	KOH %	SG.	Grade Bé.	K_2O %	KOH %	SG.	Grade Bé.	K_2O %	KOH %
1,007	1	0,7	0,9	1,171	21	16,4	19,5	1,370	39	31,0	36,9
1,022	3	2,2	2,6	1,180	22	17,2	20,5	1,383	40	31,8	37,8
1,037	5	3,8	4,5	1,190	23	18,0	21,4	1,397	41	32,7	38,9
1,045	6	4,7	5,6	1,200	24	18,8	22,4	1,410	42	33,5	39,9
1,052	7	5,4	6,4	1,210	25	19,6	23,3	1,424	43	34,4	40,9
1,060	8	6,2	7.4	1,220	26	20,3	24,2	1,438	44	35.4	42,1
1,067	9	6,9	8.2	1,231	27	21,1	25,1	1,453	45	36,5	43,4
1,075	10	7.7	9,2	1,241	28	21,9	26,1	1,468	46	37,5	44,6
1,083	11	8,5	10,1	1,252	29	22,7	27,0	1,483	47	38,5	45,8
1,091	12	9,2	10,9	1,263	30	23,5	28,0	1,498	48	39,6	47,1
1,100	13	10,1	12,0	1,274	31	24,2	28,9	1,514	49	40,6	48,3
1,108	14	10,8	12,9	1,285	32	25,0	29,8	1,530	50	41,5	49,4
1,116	15	11,6	13,8	1,297	33	25,8	30,7	1,546	51	42,5	50,6
1,125	16	12,4	14,8	1,308	34	26,7	31,8	1,563	52	43,6	51,9
1,134	17	13,2	15,7	1,320	35	27,5	32,7	1,580	53	44,7	53,2
1,142	18	13,9	16,5	1,332	36	28,3	33,7	1,597	54	45,8	54,5
1,152	19	14,8	17,6	1,345	37	29,3	34,9	1,615	55	47,0	55,9
1,162	20	15,6	18,6	1,357	38	30,2	35,9	1,634	56	48,3	57,5

Anwendung. Man benutzt Aetzkali zur Bereitung von Schmierseife, Oxalsäure, als Aetzmittel, zur Absorption von CO_2 aus Gasgemischen, zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten. Kalilauge wurde früher viel häufiger benutzt als gegenwärtig, wo man sie, sobald nur ihre stark basischen Eigenschaften in Betracht kommen, durch die billigere Natronlauge ersetzt.

Ein- und Ausfuhr von Aetzkali nach bezw. von Deutschland und Oesterreich-Ungarn in Tonnen.

Jahr	Deutschland		Oesterreich-Ungarn	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1884	211	200	14	—
1885	264	46	39	—
1890	289	44	14	3
1891	247	54	23	16
1892	271	30	43	—

Kalium.

Für die Darstellung von K sind dieselben Vorschläge gemacht und auch ausgeführt worden, wie für die Darstellung von Na; es sei deshalb auf dieses verwiesen. Um ein inniges Gemisch von K_2CO_3 und Kohle herzustellen, hat man zur K-Gewinnung früher immer rohen Weinstein verkohlt und, da dieser stets weinsauren Kalk enthält, auf diese Weise auch gleich den zur Verhinderung des Schmelzens nöthigen Kalk in feinster Vertheilung eingeführt. Donny und Mareska haben zuerst auf die Wichtigkeit des richtigen Kohlegehalts in dem Gemisch aufmerksam gemacht, der für die K-Gewinnung deshalb von hervorragender Bedeutung ist, weil K viel leichter als Na mit CO die Verbindung $K_6C_6O_6$ eingeht, welche nicht nur die Ausbeute vermindert und die Destillationsröhren verstopft, sondern auch zu gefährlichen Explosionen Veranlassung gibt. Die ursprünglich schwarze Masse, welche sich aus K und CO bildet, wird erst an der Luft oder beim Aufbewahren unter Petroleum explosiv; nach Nietzki und Benckiser verwandelt sich die der Masse zu Grunde liegende Verbindung $C_6(OH)_6$ zunächst durch Oxydation in Rhodizonsäure $C_6O_4(OH)_2$, diese geht durch Abspaltung von CO_2 und Aufnahme von H_2O in Krokonsäurehydrür $C_5H_4O_5$ und schliesslich in Krokonsäure $C_5O_3(OH)_2$ über. Treten K-Dampf und CO zugleich in grosse abgekühlte Gefässe, so wird überhaupt kein K verdichtet, sondern es bildet sich nur jene Verbindung. Deshalb wurde die enge Form der Vorlagen, wie sie beim Na beschrieben ist, gewählt.

Da das K sich leichter oxydirt als Na, lässt man es aus den Vorlagen (Recipienten) nicht in Petroleum abtropfen, sondern sammelt es in denselben und taucht die ganze Vorlage nach beendeter Dest. in Petroleum ein, kratzt das K nach dem Erkalten heraus und reinigt es entweder durch Umdestilliren oder presst es unter Petroleum bei 60 bis 65° mit einer hölzernen Zange durch einen Leinwandlappen, wobei die schwarze Verbindung und allerdings auch etwas K in dem Lappen zurückbleiben.

Nach Clemens Winkler (B. 1890. 50) lässt sich K durch Re-

duktion mittelst Mg sowohl aus K_2CO_3 als aus KOH darstellen. Da neben der Reaktion: $K_2CO_3 + 3Mg = K_2 + C + 3MgO$ beim Arbeiten in grösserem Maasse stets auch die Reaktion $K_2CO_3 + 2Mg = K_2 + 2MgO + CO$ eintreten wird, so ist dabei Veranlassung zur Bildung von Kohlenoxydkalium gegeben. Dagegen verläuft die Reaktion bei Anwendung von KOH glatt nach der Gleichung: $KOH + Mg = K + H + MgO$. Zur Herabminderung des stürmischen Verlaufs der Reaktion empfiehlt sich von vornherein die Zugabe von MgO. Die Reduktion vollzieht sich bei beginnender Glühhitze ruhig und gefahrlos; durch gesteigerte Erhitzung lässt sich K abdest., und es bleibt schneeweisse MgO mit sehr wenig Alkali zurück. Winkler schlägt vor, analog dem Netto'schen Verfahren geschmolzenes KOH auf Mg-Stücke, die zum schwachen Glühen erh. sind, fliessen zu lassen.

Eigenschaften. K, AG. 39, ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall vom SG. 0,865. Es ist härter als Na, bei 0° brüchig, bei 19° wachsweich, bei 25° unvollkommen, bei 58° vollkommen flüss.; es siedet bei 667° und bildet schön grün gefärbte Dämpfe, die an der Luft mit violetter Flamme verbrennen. An der Luft oxydirt sich K sehr leicht, es zersetzt H_2O bei gewöhnlicher T. Es wird wie Na aufbewahrt.

Anwendung. K findet seines hohen Preises wegen nur sehr wenig Verwendung; in Laboratorien wird es u. A. gebraucht für den N-Nachweis in organischen Verbindungen.

Lange.

Ammoniak und Ammoniaksalze.

Geschichtliches. Der Salmiak, NH_4Cl, war unzweifelhaft schon Geber bekannt, das NH_3-Gas wurde erst 1756 von Black entdeckt und 1774 von Priestley und 1785 von Berthollet näher untersucht. Letzterer zeigte, dass es aus Stickstoff und Wasserstoff besteht. Seinen Namen erhielt NH_3 vom Salmiak (Ammoniumchlorid), welcher zuerst Sal armeniacum oder ammoniacum hiess. Priestley nannte es alkalische Luft, andere nannten es flüchtiges Alkali und Bergman Ammoniacum.

Vorkommen. NH_3 findet sich fast nur im gebundenen Zustande (in Salzen) in der Natur; ausserdem ist es ein regelmässiges Zersetzungsprodukt N-haltiger organischer Verbindungen und entsteht sowohl bei der freiwilligen Zersetzung (Fäulnissprozessen) wie der Wärmeeinwirkung (bei der trockenen Dest.). Die direkte Vereinigung von H und N zu NH_3 wird nur durch elektrische Entladung bewirkt.

Die natürlich vorkommenden NH_4-Salze sind: Ammoniumchlorid (an Vulkanen und brennenden Steinkohlenflötzen, z. B. bei Dudweiler); Ammoniumsulfat findet sich als Mascagin sublimirt am Aetna und Vesuv, auch in den die Borsäure liefernden Soffioni in Toskana neben den Sulfaten von K und Na etc. (Popp, A. 8. Suppl. 1; P. C. 1870. 1191). Auch das Erdreich in der Umgebung der Lagunen enthält reichlich Ammoniumsulfat (das NH_3 ist ein Zersetzungsprodukt der N-haltigen organischen Körper des Erdbodens). Kohlensaures Ammoniak kommt in grosser Menge in den Guanolagern von Peru, Bolivia, Chile und der Westküste von Patagonien vor. Es enthält z. B. 20,44 % NH_3, 54,53 % CO_2, 21,84 % H_2O, 21,54 % unlösl. Bestandtheile.

Von diesen natürlich vorkommenden NH_4-Salzen wird fast nur das in den Soffionen von Toskana vorkommende Ammoniumsulfat ausgebeutet. Der Ertrag von vier Soffionen innerhalb 24 Stunden bezifferte sich in einem Falle auf 5000 kg, nämlich 150 kg Borsäure, 1500 kg Ammoniumsulfat, 1750 kg Bittersalz, 750 kg Eisen- und Manganvitriol etc.

Der weitaus grösste Theil des NH_3 und der NH_4-Salze wird durch Dest. N-haltiger organischer Substanz gewonnen; die hierzu verwandte N-haltige Substanz ist gegenwärtig fast ausschliesslich die Steinkohle. Der N der Steinkohle tritt beim Erhitzen zum Theil in Verbindung mit H als NH_3 aus, das sich bei der Leuchtgasfabrikation in dem sogen. Gaswasser (Gasreinigungswasser) ansammelt; auch die Gasreinigungsmasse (Laming'sche Masse etc.) enthält NH_4-Salze. Nach Roscoë (Eng. Min. J. 36. 51; W. J. 1883. 278) treten nur 14,5 % des N als NH_3 aus, 35,26 % entweichen als freier N, während 48,68 % im Koks zurückbleiben. Die geringe Ausbeute an NH_3 ist die Folge der leichten Zersetzlichkeit dieses Gases; es zersetzt sich bereits bei 500° (Ramsay und Young). Der NH_3-Verlust würde sich ver-

meiden lassen, wenn man die Berührung des die Retorte erfüllenden Gases mit den erh. Wandungen verhinderte. Nach Beilby (W. J. 1884. 323) gelingt dies beim Vergasen der Kohle mit Wasserdampf; die Ausbeute aus 1 t Kohlenklein betrug bei Anwendung dieses Mittels 50 bis 56 kg Ammoniumsulfat. Dass der Gehalt des Gaswassers von dem N-Gehalt der Gaskohle abhängt, versteht sich von selbst, aber auch der Feuchtigkeitsgehalt der Kohle und die T. bei der Dest. sind von Bedeutung.

Englische Steinkohle giebt gewöhnlich ein NH_3-reicheres Gaswasser als die deutsche. Ueber den NH_3-Gehalt im Liter Gaswasser aus Kohle deutscher Herkunft liegen folgende Angaben vor:

Zwickauer Kohle 12,09 g,
Zwickauer und böhmische Braunkohle 9,08 g,
Zwickauer und Burgker Kohle 9,44 g,
Burgker Steinkohle 18,62 g,
Ruhrkohle 12,7 bis 18,6, 18,9 g,
Schlesische Steinkohle 34,1 g, 23,39, 12,9 g,
Schlesische und böhmische Braunkohle 10,30 g,
Saarkohle 15,74, 18,70, 14,35 g.

Englische Kohle ergab folgende Ausbeute:

Cannelkohle, Boghead, 28,81 g,
Englische Kohle 35,14, 26,59, 22,44, 21,42, 31,2 g,
Leverson Wallsend 23,66 g,
Englische Kohle 24,87, 29,66 g,
Old Oelton Main 17,85, 13,45 g.

Das NH_3 kommt im Gaswasser theils frei, theils im gebundenen Zustande vor, als Karbonat, Sulfid, Sulfat, Thiosulfat, Acetat, als Rhodanammonium, Chlorid. Das Gewichtsverhältniss dieser NH_4-Verbindungen variirt ausserordentlich, wie die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Analysen erkennen lassen (Arnold, Ammoniak und Ammoniakpräparate, Berlin 1889).

Bestandtheile in 1 l in Gramm	Chemnitz, Zwickauer Kohle	Andere Stadt, Zwickauer Kohle	Bonn, Ruhrkohle	Trier, Saarkohle	Zürich, Saarkohle
Ammoniak im Ganzen . .	12,09	9,40	18,12	15,23	3,47
Unterschwefligs. Ammoniak .	1,036	1,628	5,032	2,072	0.296
Schwefelammonium	0,340	0,646	6,222	2,468	1,428
Doppelt kohlensaures Ammoniak	1,050	1,470	2,450	33,763	5,856
Einfach kohlensaures Ammoniak	4,560	7,680	33,120		
Schwefelsaures Ammoniak .	0,462	0,858	1,320	4,922	1,926
Chlorammonium	30,495 (?)	17,120	3,745		

Gaswasser aus einer englischen Gasanstalt enthielt im Liter:

Gesammt-Ammoniak	20,45 g
Gesammt-Schwefel	3,92 „
Schwefelammonium (NH_4HS)	3,03 „
Kohlensaures Ammoniak $(NH_4)_2CO_3$	39,16 „
Chlorammonium	14,23 „
Rhodanammonium	1,80 „
Schwefelsaures Ammoniak	0,19 „
Unterschwefligsaures Ammoniak	2,80 „
Ferrocyanammonium	0,41 „

Man ersieht aus diesen Angaben, dass das kohlensaure Ammoniak bedeutend überwiegt; auch der Gehalt an Chlorammonium ist beträchtlich.

Die Verarbeitung des Gaswassers ist verschieden, je nachdem man konz. Gaswasser, Ammoniaksalze oder Salmiakgeist darstellen will. Stets müssen die an fixe Säuren gebundenen Salze durch Kalk zersetzt werden, bei der Darstellung von Salmiakgeist auch das Karbonat. Der wesentliche Theil des Prozesses ist daher das Freimachen von NH_3-Gas, welches sodann zur Darstellung von Salzen in eine beliebige Säure geleitet werden kann. Zu diesem Zwecke wird das Gaswasser nach Hinzufügen von Kalkmilch (um die Ammoniaksalze zu zerlegen) der Dest. unterworfen.

Die Anwendung des Kalks machte bei den Destillirapparaten älterer Konstruktion besondere Einrichtungen nothwendig, um das Anbrennen desselben zu verhüten; bei den neueren, nur durch Dampf erh. Apparaten fällt auch dieser Uebelstand fort. Zuweilen werden beide Verfahren kombinirt, d. h. man dest. erst das Gaswasser für sich, dann unter Zusatz von Kalk. Letzterer wird theils im frisch gebrannten, theils im gelöschten Zustande zugesetzt. Die Menge des Kalkes (Aetzkalkes) richtet sich nach dem Gehalt des Ammoniakwassers, ist auch von der Art der Verarbeitung (auf Ammoniumsulfat, Aetzammoniak etc.) abhängig, braucht aber nach Lunge in keinem Falle mehr als 5 % der Gasmasse zu betragen. Das Destillationsprodukt enthält wesentlich freies NH_3 und H_2O, ausserdem gehen auch die leichter flüchtigen organischen Basen und gewisse theerige Stoffe über. In vielen Fällen ist es wünschenswerth, das NH_3 möglichst frei von allen anderen Bestandtheilen, namentlich auch von H_2O, zu erhalten. Da von allen überdestillirenden Körpern das NH_3 der flüchtigste ist, so hat man bei der NH_3-Dest. das Prinzip der theilweisen oder warmen Kondensation, das namentlich für die Dest. alkoholischer Flüss. von Bedeutung ist, zur Anwendung gebracht. Bei älteren Apparaten gelangen die Destillationsprodukte in (ein oder mehrere nach einander) Gefässe, welche erw. Ammoniakwasser enthalten. Ausser der Trennung des NH_3 von den weniger flüchtigen Destillationsprodukten, welche kondensirt zurückbleiben, wird durch diese Einrichtung die Vorwärmung des Ammoniakwassers selbst erzielt. Bedingung ist dabei allerdings, dass kontinuirlich fortgearbeitet wird. Die neueren Apparate (Kolonnenapparate), ebenfalls für kontinuirlichen Betrieb eingerichtet, sind den in der Spiritusfabrikation angewendeten Rektifikationsapparaten nachgebildet.

Von den Destillirapparaten werden die bekanntesten beschrieben werden. und zwar in einer Anordnung, wie sie der zeitlichen Aufeinanderfolge entspricht.

Die früher benutzten Apparate waren mit grossen Destillirkesseln ausgestattet. als Vertreter derselben können aufgeführt werden:

1. Der Apparat von Mallet (der Pariser Gasanstaltsgesellschaft). Fig. 103 zeigt den Apparat in Vorderansicht, Fig. 104 den Längsschnitt durch eine der Batterien. In den Kesseln *A* und *B* (mit doppelten Böden, von denen der obere siebartig durchlöchert ist), wird

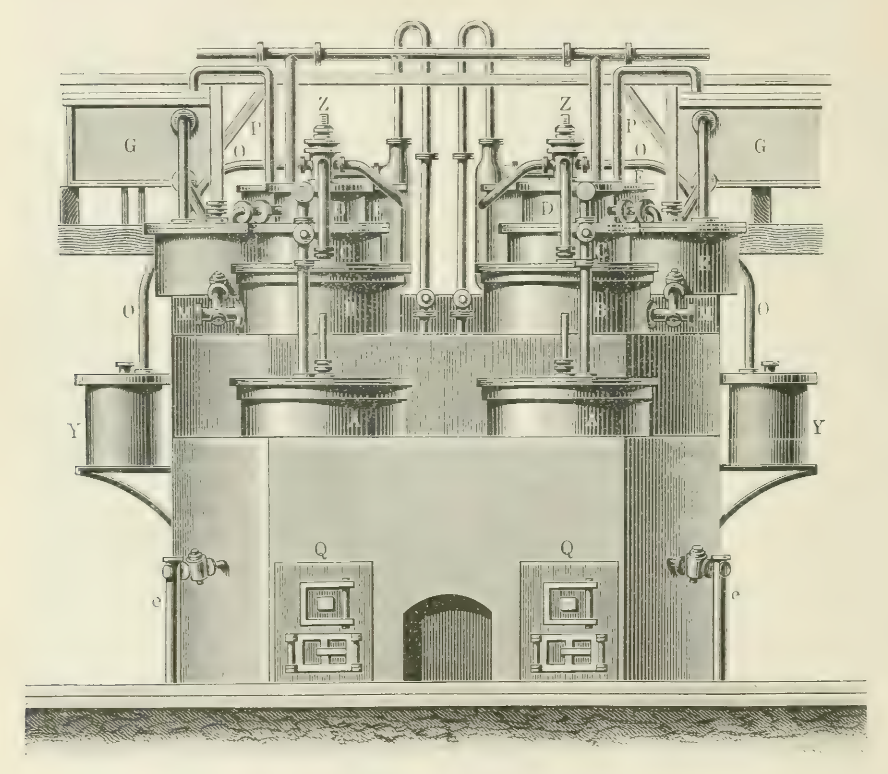


Fig. 103. Apparat von Mallet, Vorderansicht.

das Gaswasser mit Kalkmilch erh., wobei die Flüss. durch Rührer *H* in Bewegung erhalten wird, um das Anbrennen zu verhüten. Die kleineren Kessel *C* und *D* dienen als Waschgefässe für die ausgetriebenen ammoniakalischen Dämpfe. Letztere gelangen dann in ein 25 m langes Schlangenrohr, das im Behälter *F* mit Gaswasser gekühlt wird. Die hier kondensirte Flüss. fliesst nach *S* und weiter in den Sammelbehälter *Y*. Die NH_3-Dämpfe entweichen durch ein vom oberen Boden in *S* ausgehendes Rohr und durchstreichen den Luftkühler *T*, darauf die mit Sicherheitsvorrichtung *U* versehenen Röhren und gelangen in einen (hinter *R* befindlichen) Absorptionstrog, welcher mit einem dachförmigen Deckel zum Auffangen der nicht absorbirten, übelriechenden Gase (H_2S etc.) versehen ist.

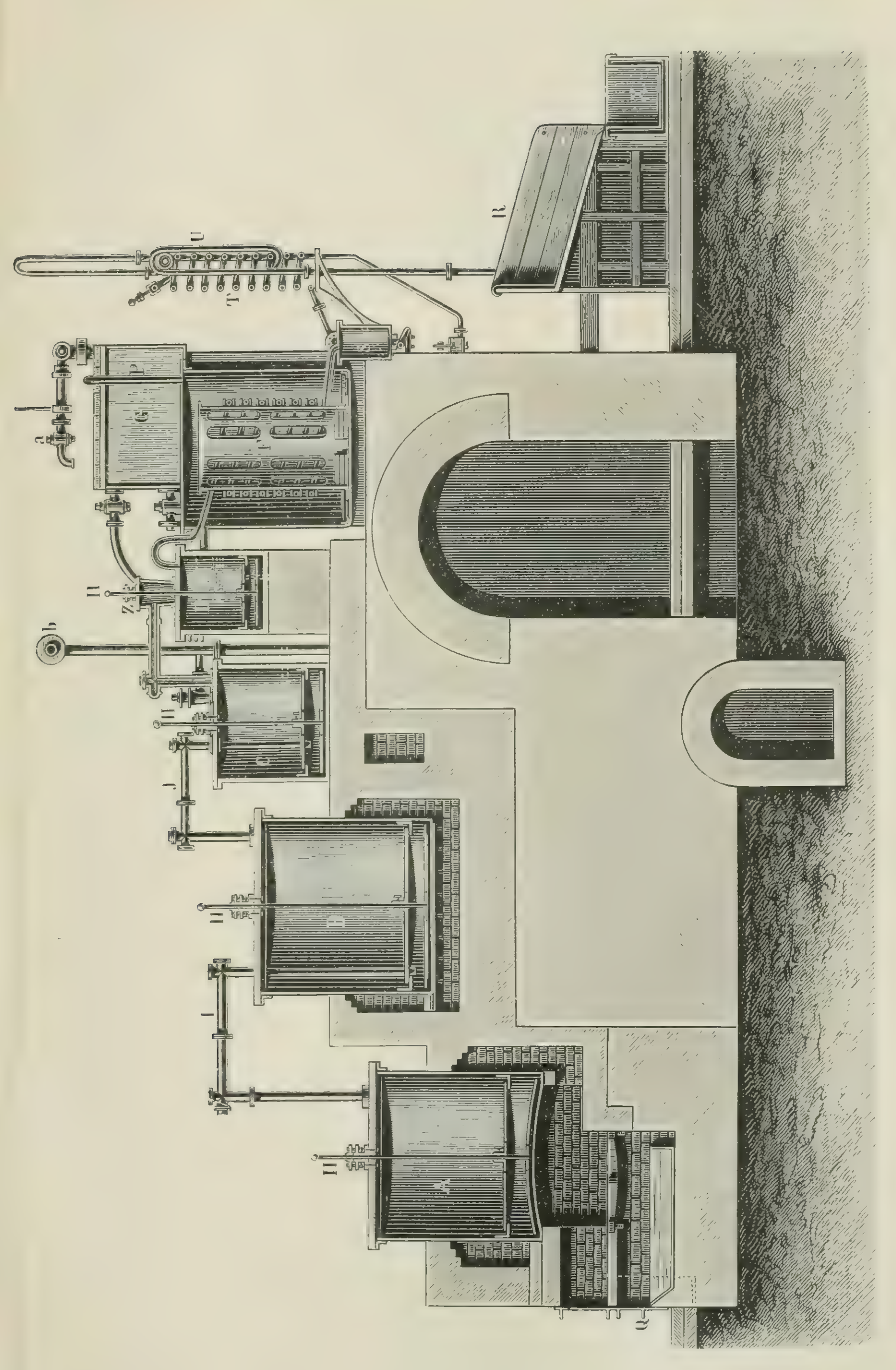


Fig. 104. Apparat von Mallet." Längsschnitt.

Das Gaswasser wird aus einem Reservoir durch Hahn *a* in den Messbehälter *G* eingelassen. Aus diesem gelangt es in den Kühler *F* und wird von den das Schlangenrohr durchstreichenden Dämpfen vorgewärmt. Die hierbei sich entwickelnden Dämpfe entweichen durch *P* in den Behälter *G*. Die Füllung der Kessel *A* und *B*, *C* und *D* wird mittelst (in den Figuren nicht gezeichneter) Verbindungsrohre bewirkt; die Röhren *I* und *J* führen die aus den unteren Kesseln ausgetriebenen ammoniakalischen Dämpfe in die Flüss. des nächsthöheren Gefässes über. Die Kalkmilch wird im Gefässe *E* bereitet und durch die Röhre *M* in den Kessel *B* geleitet. Von Zeit zu Zeit (bei den in La Villette bei Paris stehenden Apparaten alle 3 Stunden) entleert man den Kessel *A* (durch *c*), eine der ausgeflossenen gleiche Menge Gaswasser läuft aus den Gefässen *B*, *C* und *D* nach *A*. Das in *Y* kondensirte H_2O kann durch das Rohr *O* in das Gefäss *D* hinübergedrückt werden. Zu dem Zwecke stellt man den Dreiweghahn *Z*, welcher die in *D* zusammenlaufenden Röhren paarweise in Verbindung setzt, so, dass die ammoniakalischen Dämpfe nicht in den Kühler *F*, sondern in den Behälter *Y* eintreten.

Der Absorptionstrog ist mit Bleiplatten ausgeschlagen und für die Darstellung von Ammoniumsulfat mit H_2SO_4 gefüllt. Das hierin ausgeschiedene Ammoniumsulfat lässt man auf den Holzgestellen *R* abtropfen: die Mutterlauge fliesst nach *X* und von hier in den Absorptionstrog.

Der Luftkühler *T* wird übrigens nur bei der Darstellung von NH_3-Flüss. angewendet. Soll Ammoniumsulfat bereitet werden, so ersetzt man ihn durch einen Cylinder von 3 m Höhe und 0.5 m Durchmesser, in welchen das NH_3 zuleitende Gasrohr bis fast auf den Boden hineinreicht. Durch Anbringung eines Ueberlaufrohres an dem Cylinder wird bewirkt, dass derselbe immer etwa ein Drittel gefüllt ist. Das überfliessende H_2O gelangt in das Sammelgefäss *Y*. In *Q* befindet sich die Feuerung; die Feuerungsgase umspülen zunächst an Kessel *A* und gehen dann unter *B* durch. In La Villette werden mit den Malletschen Apparaten (vier Doppelapparate, wie sie in Fig. 103 gezeichnet sind) täglich 10 t Ammoniumsulfat gewonnen.

2. Aehnlich, aber einfacher ist der Apparat von Lunge (Fig. 105). *a* ist der Destillirkessel, *b* das Gasableitungsrohr und *c* die Kühlschlange. Das mit Gaswasser gefüllte Kühlgefäss *d*, in welchem die Schlange liegt, steht durch *e* mit dem Kessel in Verbindung. Durch *f* kann der Inhalt von *a* entleert werden: während der Arbeit ist das Rohr durch das Kegel- oder Kugelventil *g* geschlossen. Der am Boden sich absetzende Kalk kann mittelst des Rührers *h* in Bewegung gesetzt und dadurch vor dem Anbrennen bewahrt werden. Der Hahn des Verbindungsrohres *i* wird geöffnet, wenn die Flüss. in *d* sich zu sehr erh. und Dämpfe entwickelt; diese gehen dann durch *i* nach *b* und *c*, mit den Dämpfen aus dem Kessel *a* gemischt. Nachdem die Dämpfe das Waschgefäss *k* durchstrichen haben, gelangen sie durch das Rohr *m* mit Schutzschale *n* in das Absorptionsgefäss *l*, welches aus Holz, mit Blei ausgelegt, besteht, und H_2SO_4 enthält, von welcher das NH_3 aufgenommen wird. Die Säure fliesst aus dem Behälter *o* durch den Heber *p* in das Saturationsgefäss *l* ab; man regelt den Zufluss so, dass die Flüss. immer eben sauer bleibt. Die entweichenden Dämpfe werden in der Haube *r* aufgefangen und entweder in den Schornsteinzug oder durch ein brennendes

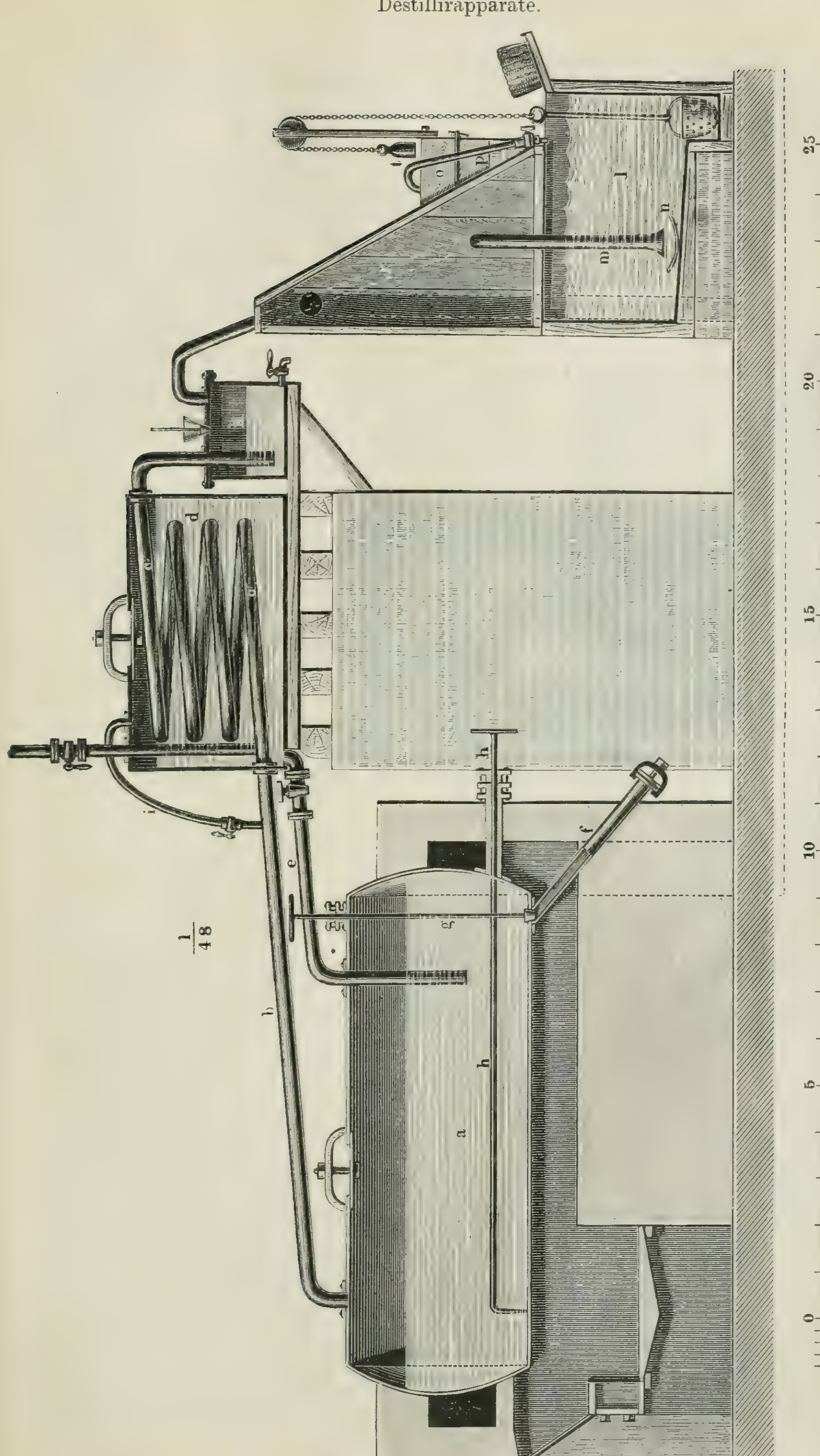


Fig. 105. Apparat zur Destillation des Gaswassers nach Lunge.

Feuer geführt. Im Gefässe *l* scheidet sich reichlich Ammoniumsulfat aus, welches mittelst Eimer unter Anwendung einer Rolle mit Gegengewicht *t* herausgehoben wird.

Neuere Apparate dieser Art haben bei dem System von Grüneberg nur einen Kessel, dagegen zwischen Kessel und Destillirapparat einen Rektifikator. Letzterer dient dazu, den Wärmeaustausch zwischen dem entweichenden Destillationsprodukt und dem in den Kessel eintretenden Gaswasser so zu regeln, dass das NH_3 mit möglichst wenig H_2O gemischt entweicht. Die Einrichtung eines solchen Rektifikators (Savalle'sche Säule) ist im Wesentlichen folgende (Fig. 106). Der Hohlcylinder *A* ist mit einer Reihe von Böden versehen. Die Räume (Kammern) zwischen denselben stehen durch Röhren, eine in der Mitte *a* und eine abwechselnd an verschiedenen Seiten gelegen *b*, mit einander in Verbindung. Die mittlere ist von einer Art Haube (Prellkapsel) *c* überdacht. Häufig sind die Böden mit mehreren solcher Röhren versehen. — Die zu destillirende Flüss. tritt von oben durch die Röhre *b* ein und überströmt den Boden; von unten tritt ein heisser Dampfstrom durch die mittlere Röhre *a* ein und wird durch die Prellkapsel *c* gezwungen, die Flüss. zu durchdringen. Die Berührung zwischen Dampf und Flüss. ist um so inniger, als die Flüss. auf ihrem Wege nach unten (wegen der Lage der Röhren *b*), jede einzelne Kapsel umspülen und eine grössere Reihe von Kammern passiren muss; sie wird also erh., während sich der Dampf erheblich abkühlt und die leichter kondensirbaren Bestandtheile, z. B. H_2O, ausscheidet.

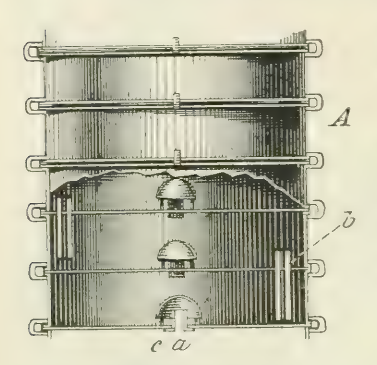


Fig. 106. Rektifikator des Grüneberg-schen Apparates.

Von den mit solchem Rektifikator versehenen Apparaten sei hier zunächst beschrieben der ältere von Grüneberg (Fig. 107). Der aufrecht stehende Destillirkessel ist aus mehreren Theilen zusammengesetzt. Das Gefäss *A* umgibt ein zweites lang cylindrisches *a*, welches sich noch unterhalb des Bodens von *A* fortsetzt und unten durch einen gewölbten Boden geschlossen ist. In das innere Gefäss hinein hängt das Rohr *b* des Rektifikators *B*. *b* ist am unteren Ende geschlossen und besitzt nur in der Nähe des unteren Endes seitliche Abflussröhrchen. Am oberen Ende erweitert sich das Rohr *b* zu einem Kragen *d*, welcher das grosse Gefäss *A* nach oben hin schliesst. Zwischen dem Rektifikator und dem Destillirkessel *A* befindet sich der Vorwärmer *C*, welcher mittelst der Röhren *F* mit *A* und durch das Ueberlaufrohr *c* mit *b* in Verbindung steht. Der Apparat wird aus dem Behälter *V* durch das Rohr *S* mit Gaswasser gefüllt, welches zuerst ein in dem Cylinder *E* liegendes Schlangenrohr durchströmt und daselbst durch die aus den Absorptionströgen *K'* und *K''* kommenden heissen Gase vorgewärmt wird; das Rohr *L* führt sodann das Gaswasser in das obere Ende des Rektifikators ein. Das Gaswasser füllt zunächst den Vorwärmer *C* an und läuft durch *c* und *b* in das Gefäss *a* ab. Die Kalkmilch fliesst aus dem Behälter *G* durch

das Trichterrohr *e* in den Kessel *A*, gelangt in das innere Gefäss *a* und macht hier NH_3 frei. Die zur Zersetzung nothwendige Wärme gibt die Feuerung *g*. Die nunmehr freies NH_3 enthaltende Flüss. steigt in dem Cylinder *a* empor und fliesst über den oberen Rand desselben in das Gefäss *A*. NH_3 wird hier ausgetrieben und entweicht, mit Wasserdämpfen gemischt, durch die Röhren *F* in das Gefäss *C*, wo es einen Theil der Wärme an das hierin befindliche Gaswasser abgibt. Nachdem im Rektifikator NH_3 von den Wasserdämpfen geschieden, gelangt

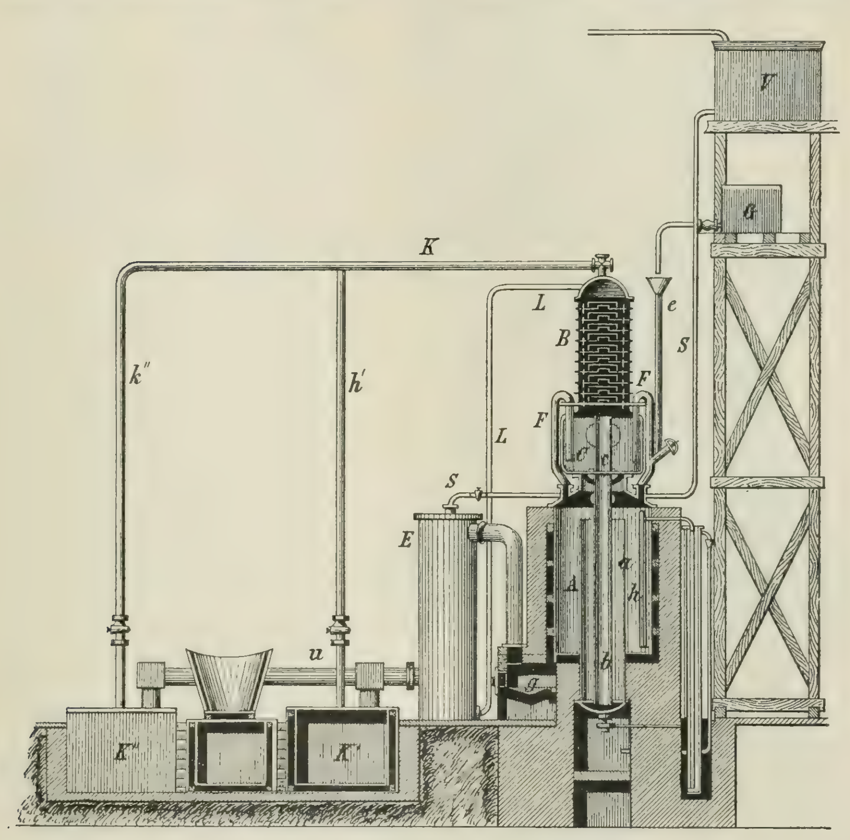


Fig. 107. Aelterer Grüneb'erg'scher Apparat.

es durch die Röhren *K*, *k'* und *k''* in die Absorptionströge *K'* und *K''*, welche mit H_2SO_4 gefüllt sind. Die nicht absorbirten S-haltigen Gase werden durch die Röhren *u* und den Vorwärmer *E* in die Feuerung *g* geleitet. Der Kessel *A* hat ein Abflussrohr *h*, welches ausserhalb des Apparates in dem Gefäss *i* hydraulisch abgesperrt ist.

Der Rektifikator kann auch durch einen mit Koks u. dergl. gefüllten Skrubber ersetzt werden.

Eine Abänderung des Grüneberg'schen Apparates ist in Fig. 108 abgebildet. Auf den Rektifikator *B* ist ein Regulator *R* aufgesetzt. Dieser besteht aus einem aufsteigenden Rohr, welches mit einem Kühlcylinder umgeben ist und gestattet, die aus dem Regulator austretenden

Dämpfe so reich an NH_3 wie gewünscht zu erhalten, nämlich durch Regulirung der T. des Kühlwassers. Die T. hängt ab von der Stärke des Zu- resp. Abflusses von Kühlwasser; je stärker der Zufluss, um so kühler wird der Cylinder *R* und desto reicher sind die austretenden Dämpfe an NH_3. Ferner ist am oberen Ende des Destillirkessels *A* ein Kalkmilchbehälter angebracht, um die Kalkmilch möglichst heiss mit dem Gaswasser zu vermischen. Der eigentliche Zweck dieser Einrichtung ist, alle Theile des Apparates heiss zu erhalten und dadurch die Operation zu beschleunigen, ferner, heisse Dämpfe in die Säure zu leiten und dadurch jedes weitere Abdampfen der Salzlauge zu ersparen.

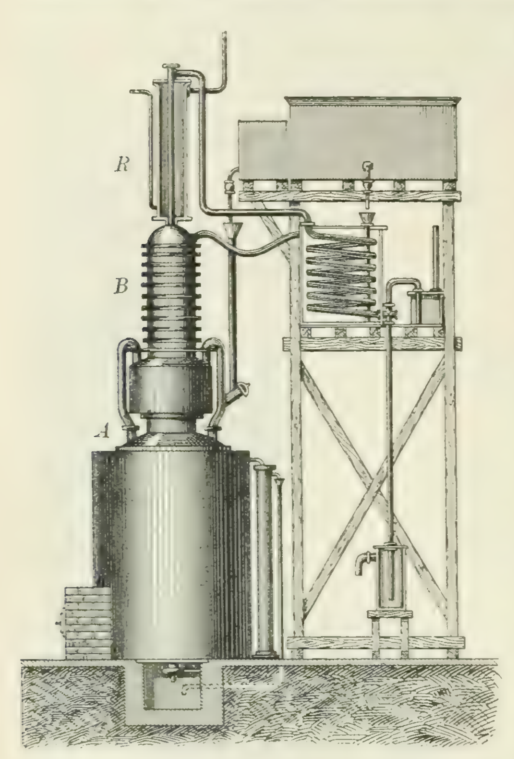


Fig. 108. Verbesserter Grüneberg'scher Apparat.

Der (in England benutzte) Apparat von Beckton (siehe Fig. 109) ist durch eine sinnreiche Einrichtung zur Beseitigung der schädlichen Gase bemerkenswerth. Das Gaswasser wird durch die Röhren des Thurmes *B* gepumpt, worin es durch die Dämpfe aus dem Sättigungsgefässe *A* vorgewärmt wird. Das Gaswasser tritt weiter in den mit Gaskohle gefüllten Thurm *C*, in welchen von unten durch *a'* Wasserdampf einströmt, welcher NH_3 und die flüchtigen Salze austreibt (durch *b*). Die Flüss. gelangt nunmehr in den Kessel *D* und weiter in den Kessel *E*, worin sie mit Kalk vermischt und durch aus *a'* einströmende Dämpfe erw. und aufgerührt wird; die ammoniakalischen Dämpfe gehen durch *b'*, um sich mit denen in *b* zu vereinigen und in das bleierne Saturationsgefäss *A* zu treten, in welches aus *c* 60%ige H_2SO_4 in dünnem Strahle einfliesst. Durch die frei werdende Wärme entwickeln sich reichlich Wasserdämpfe, welche mit den Gasen (H_2S, CO_2) durch *f* in *B* eintreten und daraus durch *g* in ein Waschgefäss *F*, in welches sie mittelst eines Gebläses *h* unter Wasser gepresst werden. Dadurch gekühlt, gelangen die Gase in die Kondensatoren *GGG* und passiren schliesslich, von H_2O nahezu befreit, das Rohr *i* und den mit Koks geheizten Ofen *H*. Das im Saturationsgefäss ausgeschiedene Ammoniumsulfat *d* wird herausgeschaufelt und zum Abtropfen auf der Holzbühne *e* ausgebreitet.

Für kleineren Betrieb geeignet ist der Apparat von Gareis (Fig. 110). Die Behälter *A* und *C* enthalten reines Gaswasser, *B* Gaswasser mit Kalkmilch, welche aus *D* eingelassen wird. *A* wird durch die Feuerung *f* geheizt; die Rauchgase durchziehen den Vor-

wärmer V und gelangen durch das Rohr n in den Schornstein. Sie erwärmen dabei das im Cylinder v befindliche Gaswasser. Die Dämpfe der Flüssigkeit in A durchstreichen die Kalkmilch in B und erh. sie zum Sieden, passiren das Gaswasser in C und gelangen endlich durch das Rohr $h\,e$ nach dem Kondensationsapparat k. Die von NH_3 befreite Flüss. wird aus B durch Oeffnen des Hahnes i entfernt und sodann Hahn k geöffnet, wodurch aus C frisches Gaswasser in A einströmt und eine gleiche Menge über den oberen Rand von A in das Gefäss B gehoben wird. Die zur Zersetzung erforderliche Kalkmilch wird nach Oeffnen des Hahnes l aus D zugelassen. Das Gefäss C lässt sich wiederum aus dem Vorwärmer V füllen, in welchen das Gaswasser bei t eintritt. Die durch Deckel verschliessbaren Oeffnungen z an den Gefässen A, B und C gestatten die Reinigung der letzteren. Die im Säurebottich nicht kondensirten oder entwickelten Dämpfe gelangen durch p in die Feuerung.

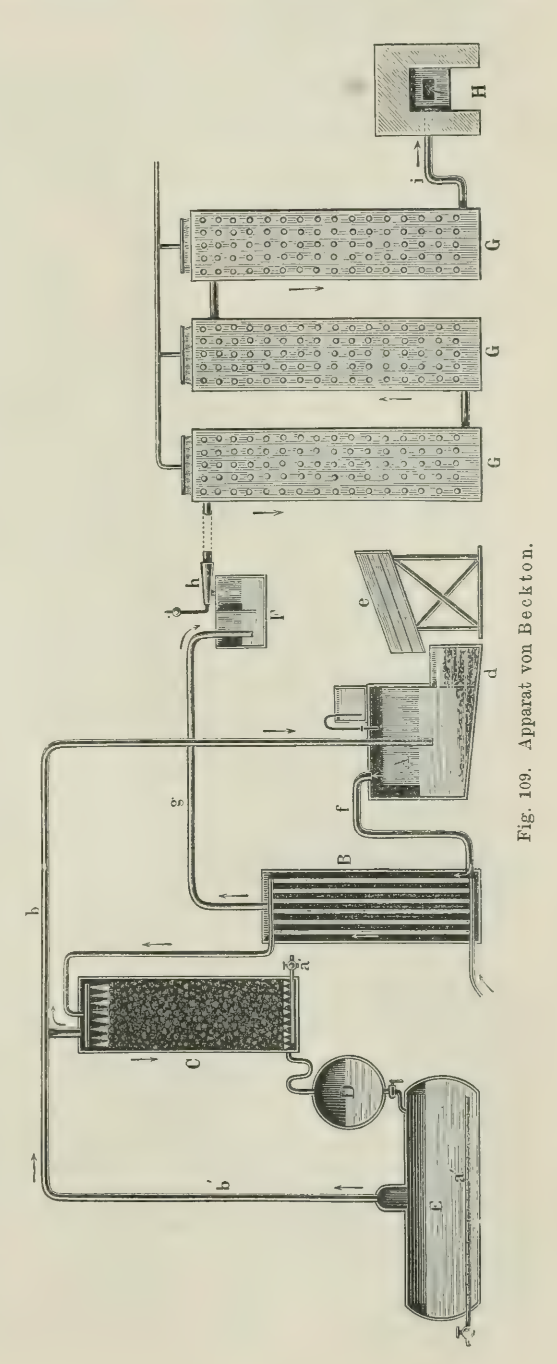


Fig. 109. Apparat von Beckton.

Es gibt kleine Apparate dieser Art, welche in 24 Stunden nur 1 cbm H_2O verarbeiten; zur Heizung sind dabei erforderlich 50 kg Koksabfall.

Haupterforderniss bei der NH_3-Dest. ist, dass der Flüssigkeitsstrom und die aufsteigenden Dämpfe entgegengesetzte Richtung haben, damit die Hitze der Dämpfe vollständig auf die herabströmende Flüss. wirken könne. Deswegen konstruirte man Apparate mit über einander stehenden

Gefässen, in welchen unten die Dämpfe entwickelt werden, während von oben Flüss. zuläuft. Eine solche vertikale Aufstellung bringt mancherlei Nachtheile mit sich (man muss die zu destillirende Flüss. bis auf eine gewisse Höhe pumpen, direkte Feuerung für die Gefässe kann nicht angelegt werden etc.). — Diese Nachtheile sucht der Solvay'sche Apparat zu vermeiden (Fig. 111). Er ist horizontal konstruirt und wird mit direktem Feuer (von *F* aus) geheizt. Der Destillirkessel *A* empfängt von dem Behälter *K* aus die Flüss., welche

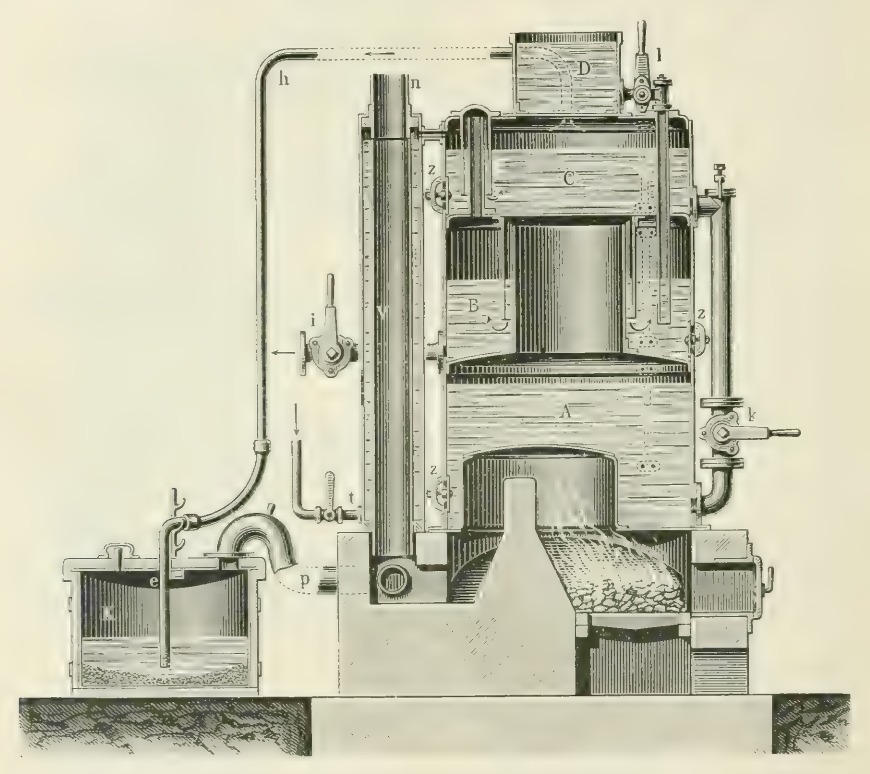


Fig. 110. Apparat von Gareis. Durchschnitt.

den Vorwärmer *R* passirt. Die Vorrichtung, durch welche die entgegengesetzte Bewegung der Flüss. und des Dampfes bewirkt wird, ist folgende: Der Kessel ist durch die Scheidewände *C* in eine Anzahl von Abtheilungen *B*, B_1 etc. getheilt. Jede Abtheilung enthält ein becherförmiges gusseisernes Gefäss *E*, welches mit der vorhergehenden Abtheilung in Verbindung steht, so dass die Flüss. dieser benachbarten Abtheilung durch die seitliche Oeffnung eintreten kann. Die Dämpfe aus der folgenden Abtheilung gelangen durch das Tauchrohr *T* ebenfalls in das Gefäss *E*. Wenn der Kessel bis *O O* mit Flüss. gefüllt ist, funktionirt der Apparat in folgender Weise. Die vorgewärmte Flüss. tritt aus *R* durch das Rohr *M* in den Apparat ein, und zwar in die Abtheilung *B*, von hier in das Gefäss E^1; die Dämpfe, welche sich in der Abtheilung B^2 entwickelt haben, treten durch das Tauchrohr *T*

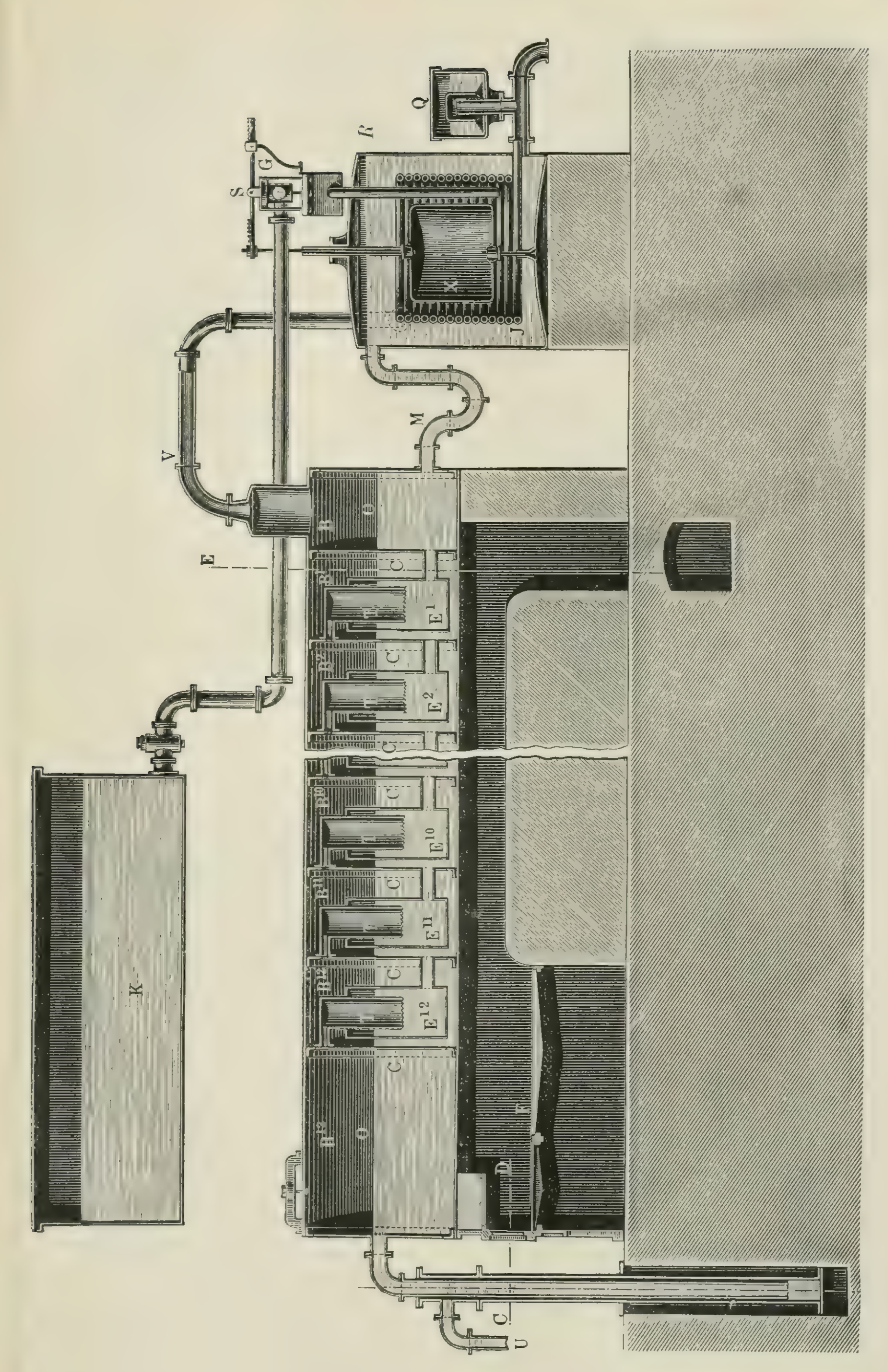


Fig. 111. Solvay'scher Apparat. Längsschnitt.

ebenfalls in das Gefäss E^1. Diese einströmenden Dämpfe werfen aber einen Theil der Flüss. über den Rand des Gefässes heraus, und so gelangt die Flüss. nach der Abtheilung B^2. Auf dieselbe Weise gelangt die Flüss. aus der Abtheilung B^1 nach der Abtheilung B^3 durch das Einströmen der Dämpfe aus B^3 in E^2, bis endlich die NH_3-freie Flüss. aus der Abtheilug B^{13} durch das Rohr U abläuft, während die Destillationsprodukte durch das Rohr V entweichen. — Das Vorschreiten der Flüss. im Apparat hängt von dem Durchmesser der Tauchröhre T und des Gefässes E ab. — Die Dämpfe passiren die Kühlschlange J und werden daselbst durch die zu destillirende Flüss. kondensirt. Der Schwimmapparat $G\,S\,X$ regelt den Zufluss nach der Temperatur der im Kondensationsapparat befindlichen Flüss., so dass, je schneller die Dest. vor sich geht, um so mehr Flüss. eintritt. Q ist ein kleiner Waschapparat, der dazu dient, die nicht kondensirbaren Gase vor ihrem Austritt zu waschen. Um die NH_3-Verbindungen des Gaswassers zu zersetzen, ist es nothwendig, den Destillirapparat mit einem besonderen Kalkapparat zu verbinden, aus welchem, wenn nöthig, Kalk zugelassen wird.

Die Kesselapparate sind meist durch die ununterbrochen wirkenden Rektifikationsapparate verdrängt worden. Die bei dem Grüneberg-schen Kesselapparat vorhandene Savalle'sche Säule ist bei den neueren Apparaten wesentlicher Bestandtheil. Die Anwendung dieser Säule ermöglicht nicht nur eine gleichmässige und ununterbrochene, sondern vor allem auch eine ökonomische Arbeit. Von den in der Praxis erprobten Systemen sind am meisten im Gebrauch:

1. Der Feldmann'sche Apparat (Fig. 112). Das Gaswasser gelangt aus dem Behälter a in einen Zuflussregler b, von hier durch das Rohr c mit Hahn r in das Röhrensystem des Vorwärmers J und durch d in die oberste Kammer des Rektifikators A und gelangt endlich, durch die entgegenströmenden Wasserdämpfe von allen flüchtigen NH_3-Verbindungen befreit, in das Zersetzungsgefäss B, in welches von Zeit zu Zeit mittelst der Pumpe G aus H durch n Kalkmilch emporgetrieben wird. Die Zerlegung der noch unzersetzt nach B gelangenden NH_3-Verbindungen wird gefördert, indem man durch Rohr p' Dampf einlässt, welcher die Flüss. in Bewegung erhält. Das mit Kalk behandelte Gaswasser, dessen nichtflüchtige Bestandtheile nun vollkommen zerlegt sind, fliesst durch das Rohr e beständig in die Nebensäule C, in welcher das freie NH_3 abgetrieben wird. Das NH_3-freie Wasser sammelt sich in D (mit Wasserstandsrohr q) und fliesst durch f beständig ab. g (mit Hahn g') ist Zuflussrohr für den Dampf, welcher den Weg durch C, das Rohr h, die Säule A, das Rohr i nimmt und, mit NH_3 beladen, in den mit H_2SO_4 gefüllten (und durch das Wasser in E gekühlten) Sättigungsapparat F eintritt. Die in F nicht absorbirten Gase: Wasserdampf, CO_2, H_2S werden durch das Rohr k in den Vorwärmer J geführt, wo sie ihre Wärme an das Gaswasser abgeben. Die in das Absorptionsgefäss einzufüllende H_2SO_4 wird so stark genommen, dass das gebildete Ammoniumsulfat nach erfolgter Sättigung sich vollständig ausscheidet; in Folge der bedeutenden Wärmeentwickelung bei der Vereinigung von NH_3 und H_2SO_4 findet gewöhnlich eine so lebhafte Verdampfung statt, dass die Ausscheidung des Salzes dadurch wesentlich gefördert wird.

Die grössten Feldmann'schen Apparate können in 24 Stunden 2000 hl Gaswasser verarbeiten; da sie überdies wenig Heizmaterial be-

anspruchen (nach Feldmann für 1 cbm 24stündliche Gaswasserverarbeitung 0,5 qm Dampfheizfläche), so sind sie zahlreich im Gebrauch.

2. Der Kolonnenapparat von Grüneberg und Blum (Fig. 113). Die Flüss. tritt durch *b* bei *E*, nachdem sie den Vorwärmer *B*, in welchen sie durch das Rohr *a* einströmt, passirt hat, in den Rektifikator *A* ein und durchfliesst denselben den aufsteigenden Dämpfen entgegen, geht dann durch Rohr *e* in das Kalkgefäss *F* über, in welchem das gebundene NH_3 ausgetrieben wird. Die das Gefäss *F* er-

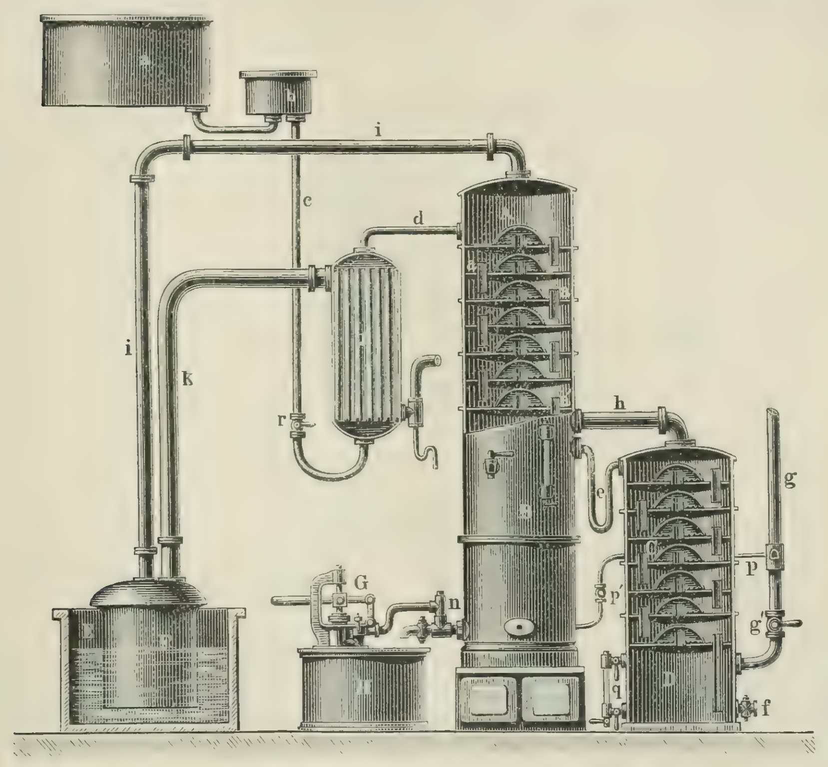


Fig. 112. Apparat von Feldmann.

füllende Flüss. steigt über den oberen Rand des Rohres *f*, fliesst in den Schlammsack *g* und steigt von da über *h* und die einzelnen Stufen der Treppenkolonne *i* und durch Rohr *k* nach dem hydraulischen Abfluss *t*. Das Wasser, welches nur noch einen Theil des durch Kalk frei gemachten NH_3 enthält, kommt in dem Kessel *G* in innige Berührung mit Wasserdampf, welcher durch ein mit vielen Löchern versehenes Schlangenrohr *d* einströmt. Der Dampf wird durch die konzentrischen Scheidewände *l* gezwungen, dicht an den Stufen der Kolonne emporzusteigen, beladet sich dabei mit dem noch vorhandenen NH_3, gelangt durch die Röhre *m* in das Mantelrohr *n*, welches ihn zwingt, die Flüss. im Kalkkessel zu durchstreichen. Der NH_3-Dampf tritt alsdann in den Rektifikator, welchen er von Kolonne zu Kolonne durchstreicht, und wird endlich, von H_2O befreit, durch das Rohr *p* in den Sättigungs-

kasten D geführt. Die nicht absorbirten übelriechenden Gase werden in der Glocke q aufgefangen und durch die Rohre r und s weiter in den Vorwärmer und schliesslich in eine Feuerung geführt. Die Pumpe C dient zum Zuführen der Kalkmilch durch das Rohr c. Handelt es sich um die Darstellung von Salmiakgeist oder konz. Ammoniakwasser, so werden die NH_3-Dämpfe aus dem Rohre p erst durch einen Rückflusskühler und dann in das Absorptionsgefäss geleitet.

Die Einrichtung der Treppenkolonne bewirkt, dass das Wasser, indem es zu Stufen von immer grösserem Umfang herabrieselt, auch immer feiner vertheilt wird, so dass zuletzt ganz feine Tropfen mit

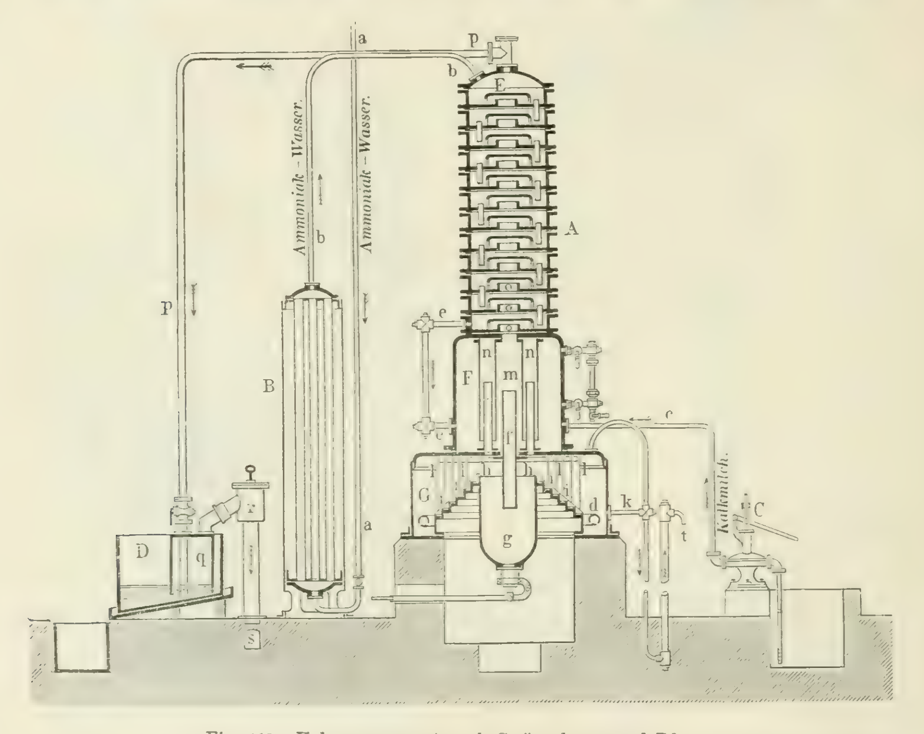


Fig. 113. Kolonnenapparat nach Grüneberg und Blum.

dem entgegenströmenden Dampfe in Berührung kommen. Bei solch feiner Vertheilung des Ammoniakwassers werden auch die letzten Spuren von NH_3 ausgetrieben. Man vermag vermittelst dieses Apparates Gaswasser bis zu einem Gehalt von 1 bis 3 Thl. NH_3 in 10000 Thln. Wasser abzutreiben, so dass die abfliessende Flüss. fast NH_3-frei erscheint. Ein weiterer Vortheil des Apparates ist, dass er wenig Bedienung erfordert.

Es sind grosse Apparate der Grüneberg-Blum'schen Konstruktion für 25000 bis 36000 l Durchfluss in 24 Stunden im Betriebe.

Gegenwärtig werden auch Apparate angewendet, bei denen das Kalkgefäss F um die Treppenkolonne gelegt ist; man erzielt dadurch eine bessere Ausnutzung der ganzen produzirten Wärme.

Ebenso leistungsfähig wie der Grüneberg-Blum'sche soll der

von Pampe konstruirte, von der Halleschen Maschinenfabrik gebaute Apparat sein (Fehrmann, Das Ammoniakwasser, S. 67 f.).

Zu bemerken ist, dass die kontinuirlich wirkenden Apparate in allen Theilen aus Gusseisen gebaut sein müssen. Cu oder Messing darf niemals angewendet werden, da ammoniakalische Dämpfe auf Cu sehr zerstörend wirken.

Kontinuirlich wirkende Kolonnenapparate haben noch angegeben: Hirzel, Solvay u. A. (W. J. **1889**. 390). Baggs und Braby (Ch. N. **1870**. Nr. 516. 182; 517. 194; D. **196**. 373; W. J. **1870**. 209) trennen das durch Kalk isolirte NH_3 mittelst eines Luftstroms von dem Gaswasser (s. a. Croll, Bl. **1872**. 390; Blanchard, Bang etc. **1873**. 989).

Kostenanschlag einer Anlage zur Verarbeitung von Gaswasser auf konz. Ammoniakwasser, Salmiakgeist und Ammoniumsulfat (nach Fehrmann):

1 Destillationsapparat für 10 000 l Durchfluss in 24 Stunden incl. Kalkpumpe und Leitung	4000 Mk.
Einrichtung.	
a) für Ammoniumsulfat:	
Bleikasten, Glocke und Leitungen	1000 „
b) für konz. Ammoniakwasser (15 %iges NH_3):	
1 Rückflusskühler	1000 „
2 Kondensationsgefässe	2500 „
Rohrleitung, Hähne und Montage	750 „
c) für Salmiakgeist:	
3 Kalkwäscher, 6 Kohlenfilter, 2 Absorptionsgefässe, Leitungen etc.	4500 „

Die Preise sind hoch angenommen.

Ein Gehalt des Gaswassers an Schwefelammonium ist bei der Verarbeitung sehr lästig, da auch die eisernen Gefässe hierdurch nach und nach zerstört werden. Daher sind vielfach statt eiserner Behälter solche von Cement im Gebrauch. — Nach Kunheim kann man das Gaswasser mittelst eines kräftigen Luftstroms von S befreien, da hierbei eine Zersetzung des Schwefelammoniums (in H_2S und NH_3) stattfinden soll (s. Wagner, Ch. Techn. **1889**. 497).

Um das bei der Verkokung von Steinkohlen entstehende NH_3 zu gewinnen (nach Smith beträgt die Menge des im Jahre 1876 aus den englischen Koksöfen entwichenen NH_3 36 000 t), haben Scholz und Thieme (D. **234**. 383; W. J. **1880**. 359) eine Vorrichtung konstruirt. Auch die Hohofengase enthalten NH_3, das man in Säuren auffangen kann (s. Young, Addie in W. J. **1883**. 287; **1884**. 313 bis 320). In den bituminösen Schiefern findet sich häufig so viel NH_3, dass die Gewinnung von NH_3 daraus lohnend ist. Man verfährt wie bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen. In England beträgt die Produktion von Ammoniumsulfat aus diesem Material jährlich ca. 22 000 t. — Der N der Steinkohle erscheint in der Sodaschmelze in Form von Cyan- und Ferrocyanverbindungen. Man hat begonnen, letztere Verbindungen zur NH_3-Darstellung zu benutzen; nach dem Zufügen von Natronsalpeter zu der Sodaschmelze entweicht NH_3. Auf diese Weise wurden in Aussig im Jahre 1884 1200 Ctr. Ammoniumsulfat gewonnen.

Von den anderen organischen Quellen des NH_3 ist die wichtigste der gefaulte Harn. Bei der freiwilligen Zersetzung des Harns ent-

steht Ammoniumkarbonat, indem der Harnstoff (CON_2H_4) 2 Mol. H_2O aufnimmt. Ein Erwachsener produzirt täglich im Durchschnitt 30 g Harnstoff, welchem eine jährliche Produktion von 24,2 kg Ammoniumsulfat entspricht.

Da Ammoniumkarbonat ausserordentlich leicht in CO_2 und NH_3 zerfällt, genügt es für manche Fälle der Anwendung des NH_3, z. B. zum Entschweissen der Wolle, Entfetten des Tuches, den gefaulten Harn selbst zu benutzen. In anderen Fällen wird er der Dest. unterworfen; das Produkt nennt man Harngeist. Figuera (bei Paris) benutzt hierzu den abgebildeten Apparat (Fig. 114). *W* ist ein im Ofen *V* liegender

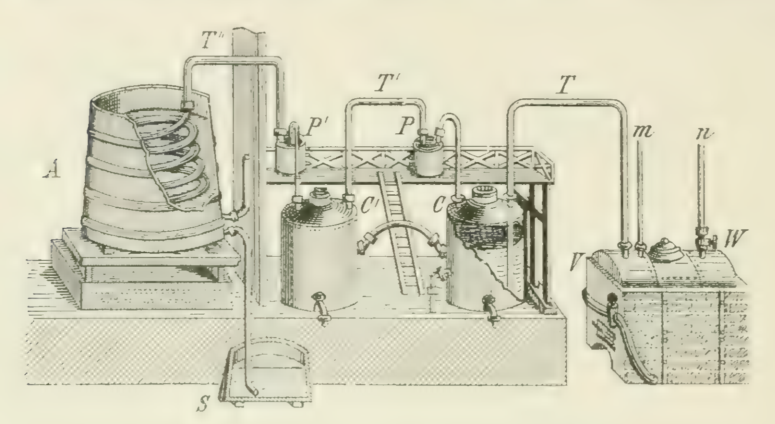


Fig. 114. Apparat zur Gewinnung des Ammoniaks aus Harn nach Figuera.

Dampfkessel, aus welchem der Dampf durch *T* und *T'* in die Eisenblechcylinder *C* und *C'* (etwa 100 hl haltend) strömt. Beide Gefässe sind mit gefaultem Harn (Gülle genannt) gefüllt. Das ausgetriebene kohlensaure Ammoniak gelangt durch *T''* in das bleierne Schlangenrohr in *A*, verdichtet sich darin mit H_2O und gelangt als Lsg. in das mit H_2SO_4 gefüllte Gefäss *S*, wo es in Ammoniumsulfat übergeht. In den Holzbottich *A* (c. 250 hl fassend) wird als Kühlflüss. Gülle eingefüllt, welche durch ein (in der Figur nicht gezeichnetes Rohr) nach den Gefässen *C* und *C'* gelangt. Der Kessel *W* enthält die bei der vorhergehenden Dest. fast erschöpfte heisse Flüss., in der noch geringe Mengen von NH_3 vorhanden sind. Das Rohr *T* leitet den Dampf in das Gefäss *C*, *m* geht in den Kessel bis auf einige Centimeter vom Boden herab und erhebt sich auf der anderen Seite bis über das Dach der Fabrik; *n* ist ein Sicherheitsrohr, das zugleich (durch Aufsteigen von Schaumblasen) anzeigt, wenn die Flüss. im Kessel bis zur unteren Mündung des Rohres *m* gefallen ist; *o* ist ein Abflussrohr. Die Gefässe *P* und *P'* haben den Zweck, den in *C* und *C'* reichlich (in Folge des Aufwallens der Flüss.) entwickelten Schaum, welcher das Destillationsprodukt verunreinigen würde, zu sammeln. Um den Stand des Schaumes in den Gefässen *P* und *P'* zu erkennen, sind an der Seite in verschiedener Höhe drei Oeffnungen, welche durch Holzstopfen verschlossen werden, angebracht, aus welchen der Schaum beim Lüften der Stopfen austritt. Nach beendigter Dest., die ungefähr 12 Stunden dauert, wird der Dampfkessel

durch das Rohr *o* entleert und sofort wieder mit Gülle aus *C* und *C'* angefüllt.

Zur Gewinnung des in flüss. Fäkalien sich bildenden NH_3 haben Buhl und Keller (s. Heyden, Müller und Langsdorff, Die Verwerthung der städtischen Fäkalien, Hannover 1885, S. 71) ein Verfahren angegeben, nach dem zugleich die festen Exkremente gewonnen werden können. Die Fäkalien werden mit Kalksalzen zur Fällung der H_3PO_4, sowie mit rohem Manganchlorür (Nebenprodukt der Chlorkalkfabrikation) versetzt. Aus der klaren Flüss. wird NH_3 abdest., der feste Theil der Fäkalien wird getrocknet und mit Zusätzen (Ammoniumsulfat, Kalisalzen) vermischt als Düngpulver verwendet.

Die Darstellung von NH_3 oder dessen Verbindungen durch trockene Dest. thierischer Substanzen, früher in ausgedehnter Weise betrieben, ist jetzt ohne Bedeutung. Der organische Bestandtheil thierischer Substanzen, wie Knochen, Horn, Hufe, Abgänge der Häute, Fleisch gefallener Thiere, getrocknete menschliche oder thierische Exkremente, enthält 12 bis 18% N (Knochenknorpel 18%, Büffelhorn 17%), dagegen beträgt der N-Gehalt in wollenen Lumpen nur 10%, in alten Loden 6,7%. Bei der trockenen Dest. entsteht eine grössere Anzahl N-haltiger Verbindungen: Ammoniumkarbonat, Cyan- und Schwefelammonium; organische Basen: Pyridin (C_5H_5N), Picolin (C_6H_7N), Lutidin (C_7H_9N) und Collidin ($C_8H_{11}N$). Letztere Basen bilden im Destillat ein Oel, Thier- oder Knochenöl. Das Ammoniumkarbonat, welches sich bei der trockenen Dest. als Hauptprodukt bildet, erscheint entweder als das feste Hirschhornsalz (Sal cornu cervi) oder bleibt zum Theil in der wässerigen Flüss. gelöst (Hirschhorngeist, Spiritus cornu cervi). Die Menge des im Destillat enthaltenen NH_3 (resp. Ammoniumkarbonats) wechselt nach der Güte und Art der Rohmaterialien, der Art der Dest. und Kühlung, sowie der dabei eingehaltenen T.

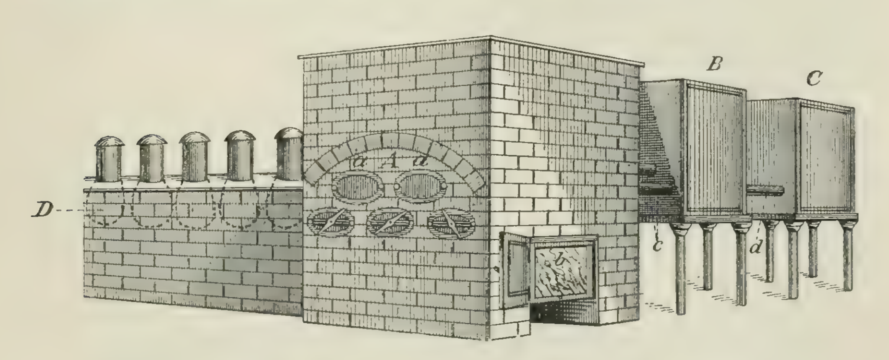


Fig. 115. Apparat zur Ammoniakgewinnung aus thierischen Substanzen.

Seit der allgemeinen Verwendung des Gaswassers zur NH_3-Darstellung wird die Fabrikation desselben aus thierischer Substanz nur in dem Falle betrieben, wenn sie sich an eine anderweite Ausnutzung dieses Materials anschliessen kann (Fabrikation der Knochenkohle und des Blutlaugensalzes). Die Dest. wird in eisernen Retorten, ähnlich denen, in welchen die Steinkohlen bei der Leuchtgasbereitung erh. werden, vorgenommen (s. Fig. 115). Die Retorten *a* sind in einen

Ofen *A* mit der Feuerung *b* eingemauert und an ihrem hinteren Ende mit Röhren verbunden, welche die sich bildenden Dämpfe in die Bleikammern *B* und *C* leiten, die durch Röhren *c d* verbunden sind. Das in den Kammern verdichtete Produkt wird durch Sublimation in eisernen Töpfen *D* mit bleiernen Deckeln gereinigt. — Nur bei der Dest. von Knochen erhält man festes Ammoniumkarbonat, bei Anwendung anderer thierischer Substanzen dagegen Hirschhorngeist, eine ammoniakalische Flüss., die man mit H_2SO_4 oder HCl neutralisirt (wobei sich in der Regel noch braune Theerflocken abscheiden). Gentele vereinigt die Fabrikation von P, Blutlaugensalz, Knochenleim und Salmiak. Die zur Herstellung von Blutlaugensalz angewendeten Thierstoffe werden verkohlt, als Destillationsprodukt entsteht Ammoniumkarbonat; die zurückbleibende Thierkohle dient zur Blutlaugensalzfabrikation. Die Knochen werden nach der Entfettung mit HCl ausgezogen und die zurückbleibenden Knorpel auf Knochenleim verarbeitet. Das in der HCl aufgelöste Calciumphosphat fällt man mit dem Ammoniumkarbonat, das neben Blutlaugensalz gewonnen wurde, und verwendet es zur P-Darstellung; die über den Niederschlägen stehende Flüss. verarbeitet man auf Salmiak.

Ein ergiebiges Material für NH_3-Darstellung sind die Tankwässer der Schweineschlächtereien Chicagos, wo täglich gegen 30000 Schweine geschlachtet werden. Die hierbei abfallenden Fleischtheilchen werden auf Fett verarbeitet und zu dem Zwecke in geschlossenen Kesseln ausgekocht; das Fett steigt nach oben; die darunter stehende Flüss. liefert aus 1 l 5 bis 6 g Salmiak (Br. Terne, D. **208**. 386; s. a. Siebel, D. **210**. 79).

Bei der Rübenzuckerfabrikation kann als Nebenprodukt ebenfalls NH_3 gewonnen werden. Nach Schätzung könnten die jährlich in Deutschland verarbeiteten Rüben gegen 300000 Ctr. Ammoniumsulfat liefern. NH_3 tritt hier als Zersetzungsprodukt der im Rübensaft sich findenden Asparaginsäure und des Betaïns auf, so dass es beim Kochen des Rübensaftes mit Kalkmilch in reichlicher Menge entsteht und auf Ammoniumsulfat verarbeitet wird.

Die Schlempe, welche bei der Fabrikation von Spiritus aus Melasse zurückbleibt, gibt nach dem Eindampfen durch trockene Dest. (in eisernen Retorten) NH_3 und Trimethylamin (in Folge Zersetzung des Betaïns), von denen letzteres durch HCl in NH_4Cl und Chlormethyl zersetzt wird: $(CH_3)_3N + 4HCl = NH_4Cl + 3CH_3Cl$ (Legrand und Dubernard, Bl. **1878**. 30. 480; Ernst, Lederer, Brosche etc. in W. J. **1882**. 283 bis 286).

Die Produktion aus Rübenschlempe betrug in einer Fabrik jährlich 480 t Ammoniumsulfat (daneben 30 t Methylalkohol).

Ueber die Darstellung von NH_3 aus dem N der Bruch- und Grünlandmoore s. Grouven (Ch. Ind. **1878**. [12] 398; **1879**. 2034; W. J. **1879**. 355); aus Abwässern und Fäkalstoffen s. Richters und Hagen (W. J. **1881**. 195); aus Lederabfällen zugleich mit Gewinnung von Blutlaugensalz, Theer und Gas s. Richters (l. c.).

Trotz der zahlreichen Versuche, NH_3 aus dem N der Luft darzustellen, scheint es, dass ein technisch durchführbares Verfahren bisher nicht gefunden wurde. Angeblich wird NH_3 gebildet, wenn man über glühendes, mit Theer gemischtes Baryumkarbonat Luft und Wasser-

dampf leitet; das zuerst entstandene Baryumcyanid $Ba(CN)_2$ wird durch Wasserdampf unter Bildung von NH_3 und Regenerirung von Baryumkarbonat zersetzt. Eingang in die Technik scheint dieser Prozess nicht gefunden zu haben. Noch zweifelhafter dürfte der Erfolg der verschiedenen Verfahren sein, NH_3 aus N und H mit Hülfe elektrischer Ströme oder poröser Körper darzustellen (Bl. **1874**. XXII. Nr. 12. 573; **1876**. XXVI. Nr. 1. 46; XXV. Nr. 9. 427; Nr. 11. 527; B. **1875**. 783, 977; **1877**. 1912; Ch. Z. **1879**. Nr. 38. 549; W. J. **1875**. 469. 470; **1876**. 443; **1880**. 359; **1881**. 192; **1882**. 288; **1883**. 284; **1884**. 323; **1893**. 323).

Darstellung von Salmiakgeist. Es bedarf nur einer geringfügigen Abänderung der oben beschriebenen Verfahren, um die unter dem Namen Salmiakgeist oder NH_3-Flüss. bekannte Lsg. von NH_3 in H_2O darzustellen. Statt das abdest. NH_3 von H_2SO_4 absorbiren zu lassen, wie es gewöhnlich geschieht, kann man jede andere Absorptions-Flüss., z. B. H_2O und alle Säuren, verwenden; man erhält dann NH_3-Flüss. resp. NH_4-Salze.

Zur Darstellung der NH_3-Flüss. bedient man sich mit grossem Vortheil der kontinuirlich wirkenden Apparate. Eine Abweichung von dem Betriebe bei der Ammoniumsulfatfabrikation ist insofern geboten, als man ein von anderen Gasen (namentlich CO_2 und H_2S) freies NH_3 abtreiben muss. Man versetzt deswegen das Gaswasser vor der Rektifikation mit Kalk, kann aber auf diese Weise den S nicht vollständig an Kalk binden; überdies enthält die NH_3-Flüss. dann noch Pyridinbasen und andere flüchtige Bestandtheile des Theers. Zur Reinigung lässt man das Gas durch ein Gemisch von Aetzkalk und Eisenhydroxyd, beide in H_2O aufgerührt, strömen, weiter durch Holzkohle und Natronlauge, welche CO_2, Theerverbindungen und die letzten Spuren von H_2S zurückhalten. Auch durch Oel lassen sich dem NH_3-Gase die theerigen Bestandtheile entziehen (s. unten). Mittelst des Grüneberg'schen Apparates wird das Gaswasser in gewöhnlicher Weise abgetrieben und das mit kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium stark verunreinigte Gas zunächst in Kalkmilch und die Reinigungsapparate geleitet. Nach Chateau (Bl. 36. 195; Lunge, Ind. d. Steinkohlentheers **1882**. 330) lässt man die Gase durch einen Koksthurm streichen, in welchem eine Mischung von Eisenoxyd und Gyps, mit Eisenvitriollsg. getränkt, vertheilt ist. H_2S und CO_2 werden hier zurückgehalten. Die nicht absorbirten Gase werden über eine dünne Schicht Kampher und dann in einen Verbrennungsofen geführt, der zur Erhitzung eines Dampfkessels dient. Die Absorptionsgefässe sind stark zu kühlen, bei Herstellung von hochgrädigem Salmiakgeist, sog. Eisgeist, sogar mit Eis. Zur Herstellung von ganz reinem Salmiakgeist ist es vor allem erforderlich, dass das Ammoniakwasser möglichst theerfrei sei, da sonst bei der Dest. Theeröle mit übergehen, welche den Salmiakgeist färben.

Um Ammoniakwasser bestimmter Stärke zu erhalten, muss man bewirken, dass aus dem Destillirapparat NH_3 mit so viel Wasserdampf gemengt austritt, als der Stärke des darzustellenden Ammoniakwassers entspricht. Bei dem älteren Grüneberg'schen Apparat mit Rektifikator und Regulator erfüllt der letztere Theil diesen Zweck.

Gelblich gefärbte NH_3-Flüss. enthält noch theerartige Produkte (Empyreuma); man beseitigt dieselben nach Schering (Viertelj. f. prakt.

Pharm. **1871**. 550; P. C. **1871**. 1456; W. J. **1871**. 279) durch Dest. über Kaliumpermanganat.

Eigenschaften. NH_3; MG. 17; ist ein farbloses Gas, riecht höchst stechend und zu Thränen reizend, schmeckt brennend, ätzend, alkalisch, färbt Lackmuspapier blau. SG. 0,589. Bei —40° (33,7°) oder bei 16° unter einem Druck von 7 Atmosphären wird es zu einer farblosen Flüss. vom SG. 0,6234 verdichtet, welche ungemein schnell verdunstet und dabei starke Kälte erzeugt, bei —37,7° (38,5°) siedet und bei —75° zu einer weissen, geruchlosen Masse erstarrt. NH_3 zerfällt im glühenden Rohr unter Verdoppelung des Volumens in N und H, es ist schwer entzündlich, verbrennt aber in O zu H_2O und N, wenig Stickstoffoxyd und salpetriger Säure. Metalloxyde werden beim Erhitzen in NH_3 reduzirt und mit manchen Metallen verbindet sich der frei werdende N. Leitet man NH_3 über glühende Kohlen, so entsteht Cyanammonium NH_4CN und H. Auch bildet sich NH_4CN aus Kohlenoxyd und NH_3. Cl zersetzt NH_3 unter Feuererscheinung und Bildung von NH_4Cl und N. Leitet man Cl in wässerige Lsg. von NH_3, so kann explosiver Chlorstickstoff entstehen. Auch J bildet eine explosive Verbindung. Ein mit verd. HCl befeuchteter Glasstab zeigt Spuren von NH_3 an, indem sich um denselben Nebel von Salmiak NH_4Cl bilden. NH_3 ist sehr lösl. in H_2O und Alk.

H_2O löst bei:

0	4	10	15	20°
1049,6	941,9	812,8	727,2	654,0 Vol. NH_3

1 g H_2O löst bei 760 mm Druck und bei:

0°	0,875 g NH_3	20°	0,526 g NH_3	40°	0,307 g NH_3
2	0,833	22	0,499	42	0.290
4	0,793	24	0,474	44	0,275
6	0,751	26	0,449	46	0.259
8	0,713	28	0.426	48	0.244
10	0,679	30	0,403	50	0,229
12	0,645	32	0,382	52	0,214
14	0.612	34	0,362	54	0,200
16	0,582	36	0,343	56	0,185
18	0,554	38	0,324	100	0,074

Der stärkste Salmiakgeist, wie er für den Betrieb von Eismaschinen gebraucht wird, hat bei 15° 29 bis 30° Bé. oder ein SG. von 0,885 und einen NH_3-Gehalt von 35%. Der gewöhnliche Salmiakgeist hat 24 bis 25° Bé., 0,915 SG. und einen Gehalt von 25%. Der offizinelle Liquor ammonii caustici besitzt ein SG. 0,96, entsprechend 16° Bé., und 10° NH_3. Die Aenderungen des Prozentgehaltes mit abnehmendem SG. gehen aus den Zahlen in der folgenden Tabelle hervor (nach Lunge und Wiernik, Z. ang. Ch. **1889**. 181, 290).

(Tabelle siehe Seite 513.)

Sied. der NH_3-Flüss. von (Gewichts-)Prozentgehalt:

35,4	— 4°	22,2	+ 30,0°	10,5	+ 63°
32,6	+ 3,5	19,8	30,6	8,3	70
30,0	9,5	17,4	44	6,2	79
27,3	17,0	15,1	50	4,1	87
24,7	23,0	12,8	57	2,1	92

Untersuchung. Die chemische Werthbestimmung der NH_3-Flüss. geschieht, indem man ein bestimmtes Gewicht mit Natronlauge in vorgelegte Normalsäure überdest. und die überschüssige Säure titrirt. Zum Nachweis von Empyreuma ist Kaliumpermanganat geeignet (Donath, D. **229**. 351; W. J. **1878**. 426).

Salmiakgeist wird in eisernen Fässern von 500 kg Inhalt oder in Glasflaschen und Ballons versendet; in Deutschland wird er nach Gewichtsprozentgehalt verkauft.

Anwendung. Findet als stark basische Flüss. ausgedehnte Anwendung in der Technik. Man verwendet ihn in der Färberei, Kattundruckerei, Bleicherei und Farbenfabrikation, auch in der Medizin, in grösster Menge aber zum Betriebe der

Eismaschinen. Das hierzu verwendete NH_3-Gas wird aus NH_3-Lsg. durch Dest. dargestellt und vor der Verdichtung durch gebrannten Kalk getrocknet.

Konz. Ammoniakwasser in unreinem Zustande, das Schwefelammonium enthält und eine gelbliche Farbe besitzt, wird zur Fabrikation der Ammoniaksoda benutzt.

Spez. Gew. bei 15°	Prozent NH_3	1 l enthält g NH_3 bei 15°	Spez. Gew. bei 15°	Prozent NH_3	1 l enthält g NH_3 bei 15°
1,000	0,00	0,0	0,940	15,63	146,9
0,998	0,45	4,5	9,938	16,22	152,1
0,996	0,91	9,1	9,936	16,82	157,4
0,994	1,37	13,6	9,934	17,42	162,7
0,992	1,84	18,2	9,932	18,03	168,1
0,990	2,31	22,9	9,930	18,64	173,4
0,988	2,80	27,7	9,928	19,25	178,6
0,986	3,30	32,5	9,926	19,87	184,2
0,984	3,80	37,4	9,924	20,49	189,3
0,982	4,30	42,2	9,922	21,12	194,7
0,980	4,80	47,0	9,920	21.75	200.1
0,978	5,30	51,8	9,918	22,39	205,6
0,976	5,80	56,6	9,916	23,03	210,9
0,974	6,30	61,4	9,914	23,68	216,3
0,972	6,80	66,1	9,912	24,33	221,9
0.970	7,31	70,9	9,910	24,99	227,4
0,968	7,82	75,7	9,908	25,65	232,9
0,966	8,33	80.5	9,906	26,31	238,3
0,964	8,84	85,2	9,904	26,98	243,9
0,962	9,35	89,9	9,902	27,65	249,4
0.960	9,91	95,1	9,900	28,33	255,0
0,958	10,47	100,3	9,898	29,01	260,5
0,956	11,03	105,4	9,896	29,69	266,0
0,954	11,60	110,7	9,894	30,37	271,5
0.952	12,17	115,9	9,892	31.05	277,0
0.950	12,74	121,0	9,890	31,75	282,6
0,948	13,31	126,2	9,888	32,50	288,6
0.946	13,88	131,3	9,886	33,25	294,6
0,944	14,46	136,5	9,884	34,10	301,4
0,942	15,04	141,7	9,882	34,95	308,3

(Vergl. auch Carius und Smith, W. J. **1883**. 288,)

Ammoniaksalze.

Das gewöhnliche Darstellungsverfahren ist Neutralisation der Säuren durch NH_3. Man hat auch das Gaswasser direkt mit den Säuren (H_2SO_4 oder HCl) versetzt und die Flüss. verdampft. Werden kochsalzhaltige Steinkohlen vergast, so findet sich in dem Gaswasser bereits Salmiak (Gasch, J. Gasbel. **1873**. 84; P. C. **1873**. 53; W. J. **1873**. 312). Letzteres entsteht auch als Nebenprodukt bei der Fabrikation von P. Blutlaugensalz und Knochenleim aus thierischen Stoffen.

Ammoniumsulfat (schwefelsaures Ammoniak).

(Vorkommen s. S. 491.) Ausser den beschriebenen Darstellungsweisen (Abänderungen s. b. Brown, B. **1879**. 307; Hills, Ch. Z. **1879**. Nr. 35. 493; W. J. **1879**. 354; Spence und Illingworth, Ch. Ind.

1879. Nr. 8, 285) sind noch manche andere empfohlen worden, von denen zu nennen:

1. Zersetzung des gefaulten Harns mit $CaSO_4$, Na_2SO_4 oder $FeSO_4$;
2. Vereinigung von NH_3 (in Lsg.) mit SO_2, wodurch Ammoniumsulfit entsteht, das, im kryst. Zustande der Luft ausgesetzt, schnell in Ammoniumsulfat übergeht (Lachomette, W. J. **1889**. 393).

Das direkt aus Gaswasser dargestellte Salz ist durch anhängende Theertheile braun gefärbt; es wird durch Wiederauflösen und Filtriren durch Thierkohle oder auch durch Trocknen auf heissen Platten von Chamottesteinen gereinigt. In letzterem Falle werden die Theerstoffe durch die Hitze vollständig zersetzt, während Ammoniumsulfat keine Veränderung erleidet und nach dem Auflösen, Filtriren und Verdampfen vollständig rein ist.

Vortheilhaft ist es, vor dem Ausschöpfen des Salzes die Mutterlauge möglichst neutral zu machen; je neutraler die Mutterlauge, um so reiner und weisser ist das Salz.

Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$, MG. 132; mit 27,27 NH_4 und 72,73 SO_4, bildet scharf salzig schmeckende Kryst., S. 140°; zerfällt bei 280° in N, Ammoniumsulfit, NH_3 und H_2O. **Löslichkeit** (nach Alluard) bei:

0°	71,00	40°	81,60	80°	92,20
10	73,65	50	84,25	90	94,85
20	76,30	60	86,90	100	97,50
30	78,95	70	89,55		

SG. und Gehalt der Lsgn. bei 19° (Schiff).

% $(NH_4)_2SO_4$	SG.	% $(NH_4)_2SO_4$	SG.	% $(NH_4)_2SO_4$	SG.
1	1,0057	15	1,0862	29	1,1670
2	1,0115	16	1,0920	30	1,1724
3	1,0172	17	1,0977	31	1,1780
4	1,0230	18	1,1035	32	1,1836
5	1,0287	19	1,1092	33	1,1892
6	1,0345	20	1,1149	34	1,1948
7	1,0403	21	1,1207	36	1,2060
8	1,0460	22	1,1265	38	1,2172
9	1,0518	23	1,1323	40	1,2284
10	1,0575	24	1,1381	42	1,2402
11	1,0632	25	1,1439	44	1,2522
12	1,0690	26	1,1496	46	1,2644
13	1,0747	27	1,1554	48	1,2766
14	1,0805	28	1,1612	50	1,2890

Anwendung. Ammoniumsulfat ist Ausgangsmaterial für die Darstellung der anderen NH_4-Salze und des Salmiakgeistes, wird ferner zur Darstellung des Ammoniakalauns und in grösster Menge als Düngemittel verwendet, doch ist die Nachfrage durch die Konkurrenz des billigeren Chilisalpeters gegenwärtig geringer. In Folge dessen ist auch der Preis für Ammoniumsulfat bedeutend zurückgegangen. Im Juni 1886 betrug der Preis für 1 kg N in Chilisalpeter 131 Pf., in Ammoniumsulfat 119 Pf. Ausserdem wird Ammoniumsulfat in den Gährungsgewerben und zur Reinigung der H_2SO_4 von nitrosen Verbindungen (s. S. 175) angewandt.

Die Fabrikationskosten betragen pro Centner Salz nach Feldmann 5,45 Mk., nach Blum für 100 kg 23,50 Mk. (im Jahre 1884, jetzt stellen sich die Kosten niedriger).

Ammoniumchlorid (Salmiak).

Geschichtliches. Salmiak war schon Geber bekannt, welcher ihn aus gefaultem Harn und Kochsalz darstellte. Später wurde der Salmiak ausschliesslich aus Aegypten bezogen, wo man ihn durch Verbrennen des Kameelmistes dar-

stellte. Er findet sich in den Exkrementen zum Theil fertig gebildet, zum Theil entsteht er beim Verbrennen durch Einwirkung der in den Exkrementen enthaltenen Cl-Metalle (NaCl, KCl) auf die N-haltige Substanz. Der Salmiak ist dann in dem bei der Verbrennung entstehenden Russ enthalten, welchen man der Dest. unterwirft (nach Girardin liefern 13 kg Russ 3 kg Salmiak). Der ursprüngliche Name des Salmiaks, Sal armeniacum, wurde später in Sal ammoniacum umgeändert, ein Name, mit welchem man sonst das Steinsalz aus der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon in der Liby'schen Wüste bezeichnete. Geoffroy zeigte 1720, dass NH_4Cl aus HCl und flüchtigem Alkali (NH_3) besteht. In Europa stellte man zuerst Salmiak durch trockene Dest. der Oelkuchen und aus dem beim Brennen der Pechkohle sich bildenden Russ dar. 1750 bis 1756 wurden grosse Salmiakfabriken in Schottland angelegt; in Deutschland gründeten 1759 die Gebr. Gravenhorst die erste Salmiakfabrik bei Braunschweig.

Gegenwärtig stellt man NH_4Cl nur aus dem NH_3 des Gaswassers und der Destillationsprodukte von thierischen Stoffen durch Neutralisation mit HCl in Steinkästen dar (Pb darf für die Sättigungsgefässe nicht verwendet werden, da es von heisser HCl stark angegriffen wird). Man füllt die Sättigungskästen mit HCl vom SG. 1,1 und leitet NH_3 ein, bis die Säure vollkommen ges. ist. Wird Gaswasser selbst mit HCl neutralisirt, so erhält man ein gelblich oder roth gefärbtes Produkt von unangenehmem Geruch. Die als Nebenprodukte in mehreren Industriezweigen abfallenden Lsgn. von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ werden zuweilen auf NH_4Cl verarbeitet, indem man sie mit Gaswasser vermischt; das darin enthaltene kohlensaure Ammoniak gibt mit jenen Chloriden unlösl. Karbonate, sowie NH_4Cl in Lsg. (Gentles, Ch. Ind. **1879**. [6] 195). Das nach diesem Verfahren dargestellte NH_4Cl ist ziemlich rein. Am besten sättigt man konz. Ammoniakwasser mit HCl, wobei man den Vortheil hat, in Metallgefässen arbeiten zu können. NH_4Cl ist Nebenprodukt bei der Solvay-Sodafabrikation. Gerlach (D. **223**. 82) hat vorgeschlagen, bei dieser Fabrikation Gaswasser als Ausgangsmaterial zu nehmen, das kohlensaure Ammoniak abzudest. und wie gewöhnlich weiter zu verfahren. Das Verfahren ist in Frankreich in Anwendung. Eine immer grössere Bedeutung gewinnt die Darstellung von NH_4Cl aus $(NH_4)_2SO_4$. Vielfach unterwirft man ein Gemenge von 2 Mol. NaCl und 1 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ (gut getrocknet) der Sublimation, oder man lässt die Umsetzung in der Lsg. vor sich gehen: dabei scheidet sich zuerst Natriumsulfat aus, nach dessen Entfernung NH_4Cl-Lsg. zurückbleibt. Von grösserer Bedeutung scheint das von Schmidtborn vorgeschlagene (s. Fehrmann, Das Gaswasser. S. 94; Ch. Z. 1886. **96**.) Verfahren zu sein, welches auf der Wechselzersetzung zwischen $(NH_4)_2SO_4$ und KCl beruht. Das Verfahren ist in Amerika mit Erfolg in Anwendung gebracht worden. 2,5 t $(NH_4)_2SO_4$ werden in H_2O zu einer Flüss. von 18° Bé. (vom SG. 1,142) gelöst (späterhin benutzt man zum Lösen Waschlaugen, die beim Auswaschen des K_2SO_4 erhalten werden). Die Lsg. wird bis zum Sieden erh., dann die entsprechende Menge KCl im festen Zustande zugegeben und das Gemisch durch ein Rührwerk in Bewegung erhalten. K_2SO_4 schlägt sich in dem Maasse, wie es entsteht, nieder und wird, wenn die Umsetzung beendigt, von der Flüss. getrennt. Es kann durch Auswaschen mit warmem H_2O unter Anwendung eines Rührapparates von NH_4-Salzen befreit werden. Aus der Mutterlauge von K_2SO_4 kryst. beim Erkalten weiter K_2SO_4 aus, nach dem Eindampfen und darauffolgendem Abkühlen ein Salzniederschlag, dessen obere Schicht NH_4Cl von ca. 94%, dessen untere dasselbe Salz von 78% Gehalt enthält.

Durch Decken gewinnt man aus der oberen Schicht 98 bis 99%iges NH_4Cl; die untere Schicht gibt nach dem Umkrystallisiren (aus einer heissen Lauge bei 100 bis 110°) ein brauchbares Produkt.

Vorzüge des Verfahrens sind, dass die Reaktion sehr prägnant vor sich geht und dass eine theilweise Rückzersetzung beim Erkalten der Laugen nicht eintritt; das gewonnene NH_4Cl ist weiss, geruchlos und vollkommen metallfrei (zum Unterschiede von dem aus Gaswasser bereiteten). Filtrir- und Raffinirprozesse fallen weg. Die Fabrikation ist rentabel, da das verbrauchte KCl schon durch das gewonnene K_2SO_4 bezahlt wird. Die Konkurrenz mit der Darstellung aus Gas-

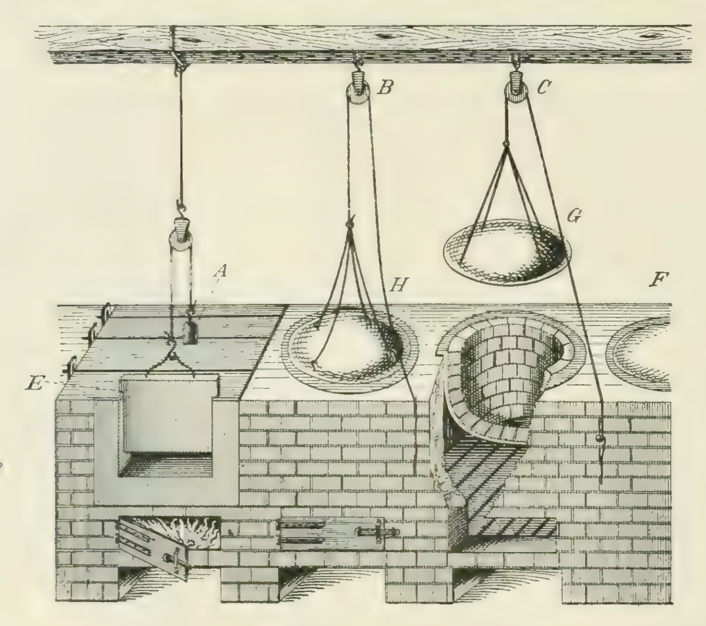


Fig. 116. Apparat zur Sublimation von Salmiak.

wasser ist allerdings ausgeschlossen, wenn das Gaswasser und HCl kostenlos oder sehr billig zu haben sind.

Das aus dem Gaswasser erzeugte Produkt (Rohsalmiak) ist gelblich gefärbt und wird zur Reinigung umkryst. oder der Sublimation unterworfen. Man bedient sich dazu gusseiserner Kessel (Fig. 116), in welchen (zunächst ohne Bedeckung) das NH_4Cl vorsichtig erw. wird, bis alles H_2O ausgetrieben ist. Darauf werden Deckel aus Gusseisen (*F*, *G*, *H*), welche sich mittelst der Rollen und Gewichte *B*, *C* heben und senken lassen, aufgelegt und durch Lehm angekittet. Damit die Deckel während der Sublimation durch den Druck im Kessel nicht abgeworfen werden, beschwert man sie mit Gewichten oder befestigt sie sonstwie auf dem Kessel. Die T. ist sorgfältig zu reguliren; ist die Wärme zu gering, so erhält man ein trockenes und undurchsichtiges Produkt und nicht das feste und durchscheinende, das im Handel gewünscht wird. Bei zu hoher T. dagegen können die in dem Rohsalmiak enthaltenen organischen Substanzen sich zersetzen und die hierdurch entstehenden flüchtigen Produkte das NH_4Cl verunreinigen. Neben

den Kesseln befindet sich, mit Hülfe des Schiebers *E* mit Gewicht *A* verschliessbar, eine Vorrichtung, um das zu sublimirende NH_4Cl zu trocknen.

Häufiger als in Kesseln sublimirt man NH_4Cl in Töpfen oder Glaskolben. Zuvor mengt man ihn mit 20 bis 30 % seines Gewichts gepulverter Thierkohle, erw. das Gemisch in einer Schale aus Thon oder Blei bis zur staubigen Trockene und bringt es in die Sublimirgefässe. Die hierzu angewandten Töpfe *B* und *M* (Fig. 117) stehen in zwei Reihen über einer Feuerung *G*; sie haben eine Höhe von 50 cm.

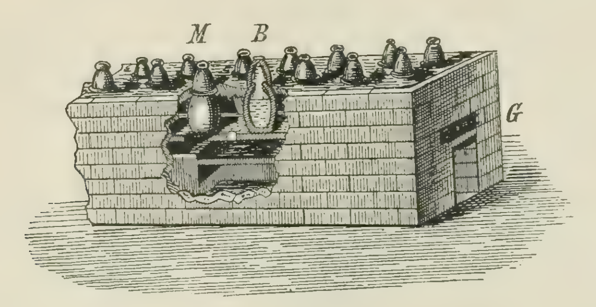


Fig. 117. Apparat zur Sublimation von Salmiak.

Jeder Topf wird mit einem anderen Gefäss, meist einem Blumentopf, bedeckt Die Glaskolben sind 60 cm hoch, mit einem Durchmesser von 30 cm; sie werden bis zum Hals in Sandkapellen eingesetzt und während der Sublimation durch eine Pb-Platte geschlossen. Das NH_4Cl setzt sich als glasähnliche Masse an die Pb-Platte und den oberen Theil des Halses an. Nach 12 bis 16 Stunden ist die Sublimation beendet; man entfernt dann die Pb-Platte und verschliesst die Oeffnung durch Korkpropfen oder Baumwollbäusche. Während des Abkühlens dehnt sich das NH_4Cl aus und sprengt die Glaskolben; es bleibt dann als feste Masse von Hutform zurück, die häufig durch Fe verunreinigt ist, da sich Chloreisen mit NH_4Cl verflüchtigt. Um dies zu verhindern, mischt man den Rohsalmiak mit 5 % saurem Calciumphosphat oder 3 % Ammoniumphosphat. Hierdurch wird alles Chloreisen zersetzt und Fe bleibt als Phosphat zurück (Calvert). Zuweilen wird dem NH_4Cl vor der Sublimation ein Drittel seines Gewichts an Thierkohle zugesetzt.

Der sublimirte Salmiak kommt in Scheiben oder Hüten von 5 bis 15 kg in den Handel; er ist weiss und durchscheinend, fettglänzend, klingend, aus parallelen faserigen und splitterigen Schichten gebildet. Auch kryst. (als Salmiakblume) kommt er vor; er wird in dieser Form erhalten, indem man durch Umkrystallisiren gereinigten Salmiak mit siedend ges. Salmiaklsg. zu einem dicken Brei anrührt, diesen in (Zucker-) Formen bringt, nach dem Erstarren herausnimmt und trocknet.

Kryst. NH_4Cl enthält je nach der Art der Darstellung Verunreinigungen von NaCl, Na_2SO_4, Fe etc. Um es von dem Fe-Gehalt zu befreien, kocht man mit Chlorkalk oder leitet wenig Cl (nicht im Ueberschuss) durch die siedend heisse Lsg., um das Fe vollständig in Fe_2Cl_6 zu verwandeln, und fügt dann NH_3 hinzu, wodurch das Fe als Oxydhydrat in braunen Flocken gefällt wird; man filtr. schnell und lässt kryst. Selbst völlig farbloses NH_4Cl kann noch Eisenchlorür enthalten, das weder durch die Farbe, noch durch die gewöhnlichen Reagentien zu entdecken ist. Es entsteht vielleicht aus ursprünglich vorhandenem Eisenchlorid

durch die reduzirende Wirkung des Ammoniumchlorids: $3Fe_2Cl_6 + 2NH_4Cl = 6FeCl_2 + 8HCl + 2N$.

Eigenschaften. NH_4Cl; MG. 53.5; mit 33,64 NH_4 und 66,36 Cl; krystallisirt in kleinen Oktaedern oder Würfeln, die sich zu federartigen Formen aneinanderreihen. SG. 1,5 (Kopp). 1.522 (Schröder). Es ist geruchlos, schmeckt scharf salzig und löst sich unter starker Temperaturerniedrigung in H_2O; in Alk. löst er sich um so schwerer, je stärker derselbe ist. 100 Thle. H_2O lösen bei:

0°	28,40 Thle.	50°	50,60 Thle.	90°	68,36 Thle.
10°	32,84 „	60°	55,04 „	100°	72,80 „
20°	37,28 „	70°	59,48 „	110°	77,24 „
30°	41,72 „	80°	63,92 „		

SG. der bei 15° gesättigten Lsg. 1,0752 (Michel und Kraft).

SG. und Gehalt von NH_4Cl-Lsgn. bei 15° nach Gerlach (J. **1859**. 42).

SG.	%	SG.	%	SG.	%
1,00316	1	1,03081	10	1,05648	19
1,00632	2	1,03370	11	1,05929	20
1,00948	3	1,03658	12	1,06204	21
1,01264	4	1,03947	13	1,06479	22
1,01580	5	1,04325	14	1,06754	23
1,01880	6	1,04524	15	1,07029	24
1,02180	7	1,04805	16	1,07304	25
1,02481	8	1,05086	17	1,07575	26
1,02781	9	1,05367	18	1,07658	26,297

Anwendung. Die Verwendung des Salmiaks ist gegen früher nicht mehr bedeutend. Man gebraucht ihn in der Technik beim Verzinnen und Verzinken des Cu, Fe und Messings, beim Löthen, in der Zeugdruckerei, Farben- und Schnupftabakfabrikation, zur Herstellung von Eisenkitt (1 Thl. Salmiak, 2 Thle. S und 50 Thle. Eisenfeilspäne) und NH_3-Präparaten.

Ammoniumkarbonat (kohlensaures Ammoniak).

Das früher aus thierischen Stoffen durch trockene Dest. erhaltene kohlensaure Ammoniak (sogen. Hirschhornsalz) ist ein Gemenge von Ammoniumbikarbonat (NH_4HCO_3) und karbaminsaurem Ammoniak ($CO_2N_2H_6$). Das gleiche Produkt stellt man jetzt durch Sublimation eines Gemenges von Kreide und NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$ dar (4 Thle. Kreide, 4 Thle. $(NH_4)_2SO_4$, 1 Thl. Holzkohlenpulver). Die entstehenden Dämpfe leitet man in Verdichtungskammern von Blei, wo sich das Karbonat kondensirt; das in reichlicher Menge sich entwickelnde NH_3-Gas lässt man durch H_2SO_4 oder H_2O absorbiren. Ein Viertel des im $(NH_4)_2SO_4$ enthaltenen NH_3 vereinigt sich nicht mit CO_2. Um auch dieses freie NH_3 an CO_2 zu binden, leitet Kunheim bei Berlin CO_2 in die Kammern, in welchen sich das Sublimationsprodukt absetzt. Gegenwärtig stellt dieselbe Fabrik kohlensaures Ammoniak aus reinem NH_3, CO_2 und Wasserdampf dar; beide Gase werden in bestimmtem Verhältniss in Verdichtungskammern geleitet, wo sie sich vereinigen und kohlensaures Ammoniak absetzen. In England gewinnt man nach dem gleichen Verfahren Ammoniumbikarbonat $(NH_4)HCO_3$, das langsam verwittert, aber wegen des geringen NH_3-Gehalts (21 bis 23 % statt 31 % beim gewöhnlichen kohlensauren Ammoniak) weniger begehrt ist.

Eigenschaften. Das Ammoniumkarbonat (auch Riechsalz genannt) bildet frisch eine weisse, durchscheinende, kryst. Masse, die an der Luft unter H_2O-Aufnahme NH_3 abgibt (der Gewichtsverlust beträgt 47 %) und dadurch oberflächlich

in Ammoniumbikarbonat verwandelt wird, das als Ueberzug von weissem Krystallmehl erscheint. Verwandelt sich bei 60° in Dampf. Im reinen Zustande soll es sich beim Erhitzen vollständig unverändert, ohne empyreumatischen Geruch verflüchtigen. Löst sich bei 15° in 4 Thln., bei 65° in 1,5 Thln. H_2O (Divers). Die Lsg. entwickelt bei 75° CO_2, bei 85° NH_3, bei 100° ist alles Salz verflüchtigt. SG. der Lsgn. bei 15°:

Prozentgehalt	SG.	Prozentgehalt	SG.
1,66	1,005	19,18	1,065
4,60	1,015	25,31	1,085
7,49	1,025	31,77	1,105
10,35	1,035	38,71	1,125
14,83	1,050	44,90	1,1414

Anwendung. Ammoniumkarbonat wird wie NH_3-Flüss. zum Lösen von Fett, als Fleckwasser, zum Extrahiren des Orseille-Farbstoffs, auch in der Zuckerbäckerei zum Auftreiben des Teiges und in der Heilkunde angewendet.

Ammoniumbikarbonat schlägt aus ges. Kochsalzlsg. Natriumbikarbonat nieder; auf diese Reaktion gründet sich das Ammoniaksoda-Verfahren.

Ammoniumnitrat (salpetersaures Ammoniak)

soll durch Umsetzung von $(NH_4)_2SO_4$ mit KNO_3 erhalten werden; aus der Lsg. scheidet sich zuerst K_2SO_4 ab; das gelöst bleibende Ammoniumnitrat NH_4NO_3 wird durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lsg. gewonnen. Das Verfahren findet in der Technik kaum Anwendung; man stellt das Salz am besten durch Sättigen von HNO_3 mit NH_3 dar. Da das Salz zerfliesslich ist und nicht lange an der Luft liegen darf, wird es von der Mutterlauge durch Centrifugen getrennt und luftdicht verpackt. Carez empfiehlt, die Lsg. von Baryumnitrat (erhalten durch Umsetzung von Baryumsulfid mit Natronsalpeter) mit $(NH_4)_2SO_4$ zu zersetzen (W. J. 1889. 359). NH_4NO_3; MG. 80; mit 22,5 NH_4 und 77,5 NO_3; löst sich ausserordentlich leicht in H_2O und bewirkt dabei eine derartige T.-Erniedrigung, dass man es als sogen. Gefriersalz zur Eisbereitung benutzt hat. Man hat auch versucht, es in die Sprengtechnik einzuführen. Ausserdem wird es zur Darstellung des Stickoxyduls oder Lachgases verwendet.

Ammoniumphosphat (phosphorsaures Ammon).

Diesem Ammoniumsalze ist in letzter Zeit grössere Aufmerksamkeit geschenkt worden, da es ein vorzügliches Düngemittel abgeben soll. Es wird bereits im Grossen dargestellt, und zwar durch Einleiten von NH_3 in konz. H_3PO_4, Eindampfen etc. Da H_3PO_4 jetzt billig aus Phosphoriten erhalten wird, so ist das phosphorsaure Ammoniak $(NH_4)_2HPO_4$ verhältnissmässig wohlfeil. MG. 132; mit 27,27 NH_4, 0,76 H, 71,97 PO_4. Es bildet grosse, in H_2O llös., farblose, monokline Kryst. von salzigem Geschmack, verliert an der Luft NH_3 und geht allmählich in das primäre Salz $(NH_4)H_2PO_4$ über; beim Glühen entsteht Metaphosphorsäure.

Bei der Werthbestimmung der NH_4-Salze ist die Ermittlung des NH_3-Gehalts die wichtigste Aufgabe. Man verwendet hierbei zwei Methoden:

1. Die Destillationsmethode. Man dest. eine bestimmte Menge des Salzes mit Natronlauge und fängt die entweichenden Dämpfe in einer abgemessenen Menge Normalsäure auf; nach Beendigung der Operation wird diese Säure zurücktitrirt.

Fig. 118 zeigt den für diese Bestimmungsmethode verwendeten Apparat. Die Lsg. (ca. 50 ccm) wird in das ca. 300 ccm haltende Kölbchen *A* gebracht, durch *a* 20 ccm Natronlauge von 30° Bé. zugefügt und mehrere Stunden dest. Die

Kugel *b* verhindert das Ueberspritzen von Natronlauge. Das Gas wird in 60 ccm Halbnormal-HCl oder $-H_2SO_4$ aufgefangen, welche sich in der Vorlage *B* und dem Bechergläschen *C* befindet.

2. Die azotometrische Methode. Sie beruht auf der Zersetzbarkeit des NH_3 und seiner Verbindungen durch unterbromigsaure Alkalien: $3NaBrO + 2NH_3 = 3NaBr + 3H_2O + N_2$. Die Lsg. einer bestimmten Menge des Salzes wird mit

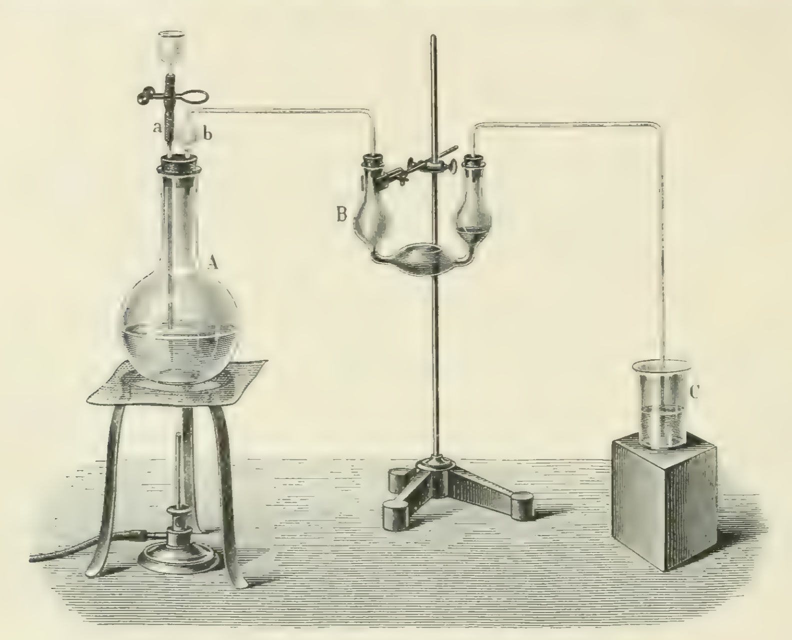


Fig. 118. Apparat zur Werthbestimmung der NH_4-Salze.

einer Lsg. von Br in Natronlauge geschüttelt. Der sich entwickelnde N wird aufgefangen und gemessen (vergl. Foster, W. J. **1880**. 360).

Man bedient sich dazu des abgebildeten Apparates (Fig. 119). *A* dient zur Aufnahme der bromirten Lauge (50 ccm); das Cylinderchen *a*, in welches die abgemessene Ammoniumsalzlsg. gegossen wird, ist am Boden von *A* fest angeschmolzen. *B* enthält eine grössere Menge (4 l) H_2O. *C* ist ein hoher, mit H_2O gefüllter Cylinder, durch dessen Deckel die kommunizirenden Büretten *c* und *d*, ebenfalls H_2O enthaltend, gehen. *C* enthält noch ein kleines Thermometer. Nachdem die Br-Lauge und die Ammoniumsalzlsg. eingefüllt, werden die Büretten mittelst des Apparates *ghi* bis zum 0-Punkt gefüllt. Die Br-Lauge wird jetzt durch Neigen des Gefässes *A* mit der Ammoniumsalzlsg. vermischt. Der frei gewordene N tritt nach dem Oeffnen des Hahnes *f* durch das Rohr *e* in die Bürette *c*. Nach Beendigung der Gasentwickelung liest man das Vol. der entwickelten Gasmenge an der Bürette ab und reduzirt dasselbe auf 0° und den Barometerstand 760 mm.

Beide Methoden dienen auch zur Bestimmung des NH_3-Gehalts im Gaswasser, nur muss man bei der ersten statt Natronlauge Magnesia anwenden, damit die im Gaswasser enthaltenen Rhodan- und Aminverbindungen unzersetzt bleiben.

Wirthschaftliches und Statistisches. Als Handelsartikel ist das Ammoniumsulfat die bei weitem wichtigste NH_3-Verbindung. Deutschland produzirt von dieser Verbindung jährlich etwa 10 000 t (nach Grüneberg). Fast die ganze Menge wird in Deutschland verbraucht und dazu noch viel englische Waare eingeführt. Die Eigenproduktion Deutschlands würde eine beträchtliche Steigerung erfahren können, wenn alles bei der Dest. von Steinkohle entstehende NH_3-Gas ausgebeutet werden könnte. Bei der Annahme, dass in Deutschland jährlich 1 700 000 t Gaskohle verarbeitet werden, müssen, eine Ausbeute von 1% vorausgesetzt, 17 000 t Ammoniumsulfat zu gewinnen sein. Uebrigens haben neuerdings auch

viele Kokereien die Fabrikation von Ammoniumsulfat eingeführt. Ein Ofen vermag jährlich 9 t Ammoniumsulfat zu liefern; es würden 4000 Koksöfen erforderlich sein, um die Einfuhr zu decken (Fehrmann).

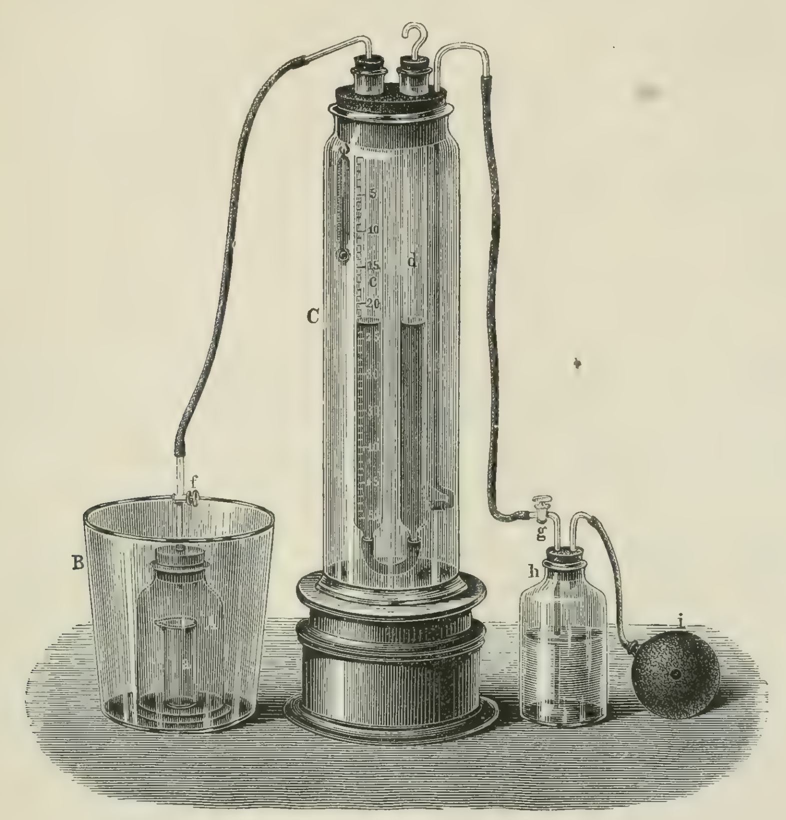


Fig. 119. Apparat zur azotometrischen Bestimmung von NH_3.

Die Produktion von Ammoniumsulfat in Grossbritannien betrug:

1884	1885	1886	1887	1888
87 000	97 000	106 600	107 000	117 500 t.

Die Einfuhr aus England nach Deutschland betrug:

1886	1887	1888	1889	1890	1891
36 558	33 926	35 713	36 646	33 873	31 110 t.

Die Ausfuhr aus Deutschland:

1886	1887	1888	1889	1890	1891
142	61	124	91	85	96 t.

1 Ctr. Ammoniumsulfat kostete:

1867	1872	1876	1880	1884	1886	1888
11,5	21	18,6	19	14	11,2	12 Mk.

(Soc. Ch. Ind. **1889**. 67; Ch. Ind. **1889**. 95; **1891**. 148.)

Die Einfuhr und Ausfuhr anderer NH_4-Salze (NH_4Cl, kohlensaures Ammoniak) und von Aetzammoniak in Deutschland betrug:

	Einfuhr	Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr
1886	785 t	1 162 t	1889	1 529 t	1 487 t
1887	984 „	1 259 „	1890	1 362 „	1 761 „
1888	1 357 „	1 296 „	1891	1 579 „	1 693 „

v. Helmolt.

Jod.

Geschichtliches. J wurde 1811 von Courtois bei Gelegenheit der Bereitung von Salpeter aus der Asche von Strandpflanzen entdeckt. Mit der genaueren Erforschung dieses Elements haben sich namentlich Gay-Lussac, Davy und Vauquelin beschäftigt; Gay-Lussac gab ihm den Namen Jod wegen der violetten Farbe seines Dampfes. Die Darstellungsweisen für J waren schon zur Zeit der ersten Entwicklung der Industrie so vollkommen, dass sich bisher in ihnen nichts Wesentliches geändert hat.

Vorkommen. J ist fast stets Begleiter des Cl, kommt auch oft mit Br zusammen vor; es findet sich in Mineralien (Jodquecksilber, Jodsilber, Jodblei in Mexiko und Chile), mehrfach in Steinkohle und in Thonschiefer, besonders aber in vielen Phosphoriten, namentlich in denen aus dem Lahndistrikt, von Amberg und Montauban. — In Folge der grossen Löslichkeit der meisten im Gestein vorkommenden J-Verbindungen gelangen dieselben mit dem atmosphärischen H_2O in den Boden und treten in J-haltigen Quellen wieder zu Tage. J kommt im Quellwasser als NaJ, MgJ_2, seltener als KJ und CaJ_2 vor, aber stets in sehr geringer Menge; in vielen Mineralwässern ist es nachgewiesen. — J findet sich ferner in Salzsoolen und kann aus diesen in Flusswasser gelangen, wo es auch mehrfach nachgewiesen wurde. Dagegen konnte das J im Meerwasser nur ausnahmsweise gefunden werden; dass es gleichwohl darin enthalten ist, beweist das Vorkommen von J in Meerespflanzen, namentlich Arten der Gattungen Fucus (vesiculosus, saccharinus etc.), Laminaria (digitata), Sphaerococcus, Ulva, im Seegras (Zostera), sowie in zahlreichen Meerthieren: Schwämmen, Polypen, Weichthieren, im Leberthran vom Dorsch und Verwandten. Bemerkenswerth ist auch das Vorkommen von J in bestimmten Landpflanzen (Buchweizen, Hollunder, Eichenholz etc.), in Torfaschen und Landthieren. Technisch wichtig ist der (bedeutende) J-Gehalt im rohen Chilisalpeter. (Vergl. Stanford, Ch. N. **1877**. 35. Nr. 909, 172; D. **226**. 85 bis 97.)

Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die J-Darstellung war lange Zeit ausschliesslich die Asche der oben genannten Meerespflanzen, und auch heute noch wird die Hauptmenge des J hieraus gewonnen.

1. Darstellung aus der Asche von Seepflanzen. Die vom Meer ans Land geworfenen (getrifteten) oder die geschnittenen Tange werden an der Sonne getrocknet und in Gruben verbrannt. Die als Kelp oder Varec bekannte Asche enthält an lösl. Salzen K_2SO_4, KCl, NaCl, K_2CO_3 und Na_2CO_3, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze und J als NaJ (1 bis 3% der in den Varec-Laugen enthaltenen Salze) (Varec-Analysen s. b. Bode. D. **226**. 599; B. **1878**. 253; W. J. **1878**. 405; Schott, Fr. 1879. **18**. 443; W. J. **1879**. 331; **1880**. 332; **1881**. 297).

Mit der Veraschung der Tange ist immer ein beträchtlicher J-Verlust verbunden, weil die Jodide bei hoher T. zersetzt werden. Deswegen

ist vorgeschlagen worden, die Tange nur zu verkohlen oder die Pflanzen auszupressen und den Saft direkt zu verarbeiten; die für eine derartige Abänderung des Verfahrens angegebenen Methoden haben sich indessen wenig bewährt (vergl. J. Ch. **1862**. 661; Hofmann, B. üb. d. Entwickel. d. Ch. Ind. 1875. S. 138).

Die Abscheidung der Jodide aus Kelp oder Varec besteht im Wesentlichen in einer systematischen Auslaugung der Tangasche und Trennung der verschieden lösl. Salze durch Krystallisation. Die J-Verbindungen als die am leichtesten lösl. konzentriren sich in den letzten Mutterlaugen. Sodann wird der in den S-Verbindungen enthaltene S abgeschieden und zuletzt das J durch Dest. mit Oxydationsmitteln (MnO_2, Kaliumbichromat mit H_2SO_4) oder durch Fällung mit Cl, Untersalpetersäure etc. gewonnen (vergl. O. Krieg, Die J-Gewinnung in Schottland, D. **154**. 374; Lunge, Darstellung von J in Schottland, D. **175**. 148; Payen, Franz. J-Fabrikation, Chimie industrielle, Dtsch. Ausg. von Stohmann und Engler, **1**. 332).

Aus dem Kelp wird durch Auslaugen (über die dabei zur Verwendung kommenden Systeme von Auslaugegefässen s. Muspratt **1878**. 1202 f.) J gewonnen. Die erhaltene Lsg. enthält nach der Klärung neben den llösl. Jodiden das schwer lösl. K_2SO_4, dann NaCl, Na_2SO_4 und Na_2CO_3, welche bei zweckmässig geleitetem Konzentriren nach einander auskryst. In der zuletzt erhaltenen Mutterlauge, Jodlauge genannt, sind ausser den J-Verbindungen noch K_2CO_3, Schwefelalkalien, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze, sowie Spuren von Ferrocyanverbindungen enthalten. — Das Eindampfen wird in der Fabrik von Patterson zu Glasgow in gusseisernen Schalen von 2,44 m Durchmesser und 1,52 m Tiefe vorgenommen; in französischen Fabriken benutzt man Kaskadenapparate; die Lauge fliesst bereits vorgewärmt in die unterste Pfanne ein, wo die schwer lösl. Salze auskryst. Um in der so erhaltenen Jodlauge die Schwefelalkalien, die schwefligsauren, unterschwefligsauren und kohlensauren Salze zu zerstören, wird H_2SO_4 bis zur schwachsauren Reaktion hinzugefügt. Zu Anfang entwickeln sich CO_2 und H_2S, die S-Verbindungen (zum Theil Polysulfurete) scheiden S ab. Bei weiterem Zusatz von Säure werden auch die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze unter Entwickelung von SO_2 und Abscheidung von S zersetzt; gleichzeitig wirkt SO_2 auf den noch in der Flüss. enthaltenen H_2S ein, wobei wieder S frei wird. Die Menge des an der Oberfläche der Flüsse schwimmenden S ist so beträchtlich, dass davon in der Fabrik von Patterson jährlich etwa 100 000 kg gewonnen werden. Die zuletzt gebliebene Lauge unterwirft man in England der Dest. mit MnO_2 und H_2SO_4. Es sind zwei Arten von Destillirapparaten im Gebrauch. Der in Fig. 120 u. 121 dargestellte besteht aus einem gusseisernen Kessel von 1,5 m Durchmesser mit aufgekittetem Bleihelm, welcher in der Mitte eine weite, durch eine Thonplatte zu verschliessende Oeffnung besitzt. In die Thonplatte sind zwei nach den Kondensationsapparaten führende Röhren eingekittet, ausserdem befindet sich darin eine Oeffnung zum Einbringen des Materials. Zu jedem Destillirapparat gehören sechs flaschenförmige, thönerne Vorlagen von ca 75 cm Länge und 30 cm Weite am Bauche. Sie sind in der Weise mit einander verbunden, dass der Hals der einen durch den mit einer weiten Oeffnung versehenen Boden der anderen hindurchgeht; im Boden der ersten Vorlage mündet

das vom Kessel kommende Abzugsrohr. In der Mitte der Seitenwand hat jede Vorlage eine kleine Oeffnung; wenn der Apparat zusammengestellt, ist diese nach unten gekehrt und dient dazu, das in der Vorlage kondensirte H_2O abfliessen zu lassen. Die Fugen zwischen den

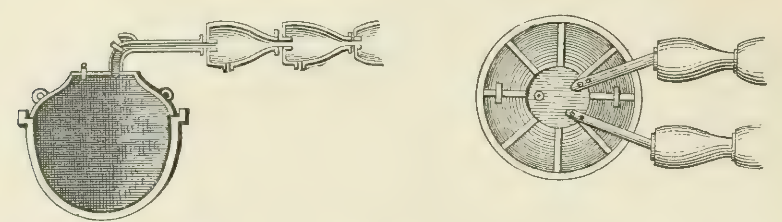


Fig. 120 u. 121. Apparat zur Destillation des Jods.

einzelnen Theilen des Apparats werden vor Beginn der Dest. mit nassem Thon verstrichen.

Die von dem abgeschiedenen S getrennte Jodlauge wird, mit H_2SO_4 versetzt, in den Destillationsraum gebracht und zum schwachen Sieden erh., worauf man MnO_2 in kleinen Portionen durch die Oeffnung in der Thonplatte einschüttet. Während der Dest. sind die entweichenden Dämpfe genau zu beobachten (zu dem Zwecke wird der Stöpsel in der Abzugsröhre gelüftet); sobald die violette Farbe verschwindet, wird von Neuem MnO_2 zugegeben. Die Operation ist beendet, wenn nach einem neuen Zusatz von MnO_2 keine violetten J-Dämpfe mehr auftreten. Erforderniss ist, die Dest. rechtzeitig zu unterbrechen, da bei einem Ueberschuss von MnO_2 leicht Cl entwickelt wird, welches das J verunreinigen

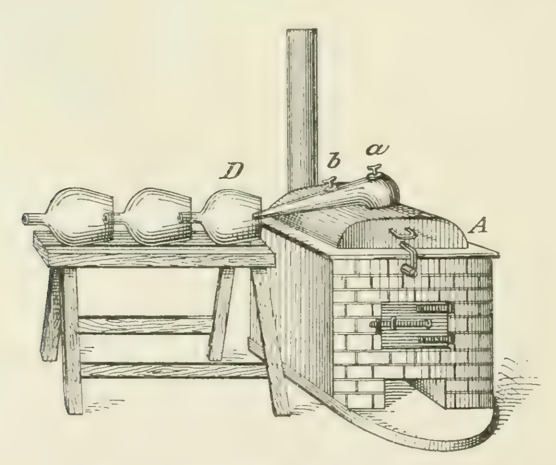


Fig. 122. Apparat zur Destillation des Jods.

würde. Nach dem Aufhören der Dest. bleiben die Vorlagen unberührt zwei Wochen liegen; sie enthalten dann je 50 bis 75 kg J, welches in Form fester Krusten an den Wandungen haftet und durch die am Boden befindliche Oeffnung losgebrochen und entfernt wird.

Ein anderer, zur Dest. von J verwandter Apparat ist in Fig. 122

dargestellt. Derselbe besteht aus dem bleiernen Cylinder *A*, welcher durch einen bleiernen Helm mit der Vorlage *D* verbunden ist. Durch die Tubulatur *a* wird das Material eingetragen, die andere *b* gestattet, die Beschaffenheit der entweichenden Dämpfe zu beobachten.

Die Ausbeute an J aus 1 t Varec beträgt in einer französischen Fabrik (Portsal in Finistère) 10,25 kg.

J wird noch bei vielen anderen chemischen Prozessen aus den Jodiden frei, und manche derselben sind in die Technik eingeführt worden. Nach dem Verfahren von Barruel werden die Laugen mit Cl behandelt, wobei Cl das J frei macht: $KJ + Cl = KCl + J$ und $MgJ_2 + Cl_2 = MgCl_2 + J_2$. Es ist genau die zur Zersetzung der Jodide erforderliche Menge Cl anzuwenden. Bei Mangel an Cl würde ein Theil der Jodide unzersetzt bleiben; dieser Theil hält dann das ausgetriebene J in Lsg. (unter Bildung von Trijodid). Andererseits veranlasst ein Ueberschuss von Cl die Bildung von Chlorjod (auch jodsauren Salzen). Der Prozess erfordert deswegen genaue Ueberwachung, und man hat sich gegen Ende der Operation durch Zusatz von Cl oder KJ von der Beschaffenheit der Flüss. zu überzeugen. Das ausgeschiedene J wird durch Dekantiren von der Flüss. getrennt, zum Abtropfen auf durchlöcherte Platten gebracht, endlich auf porösen Thonplatten oder Fliesspapier getrocknet. Die Anwendung von metallenen Geräthen, jede Erwärmung, auch langes Liegen des J an der Luft sind hierbei zu vermeiden. Das nach dieser Methode erhaltene J enthält ziemlich viel H_2O und steht in der Qualität dem dest. J nach.

Die beiden beschriebenen Methoden sind mit mehreren Uebelständen behaftet, namentlich gelingt es nur schwer, den gesammten J-Gehalt der Laugen auszubringen, auch ist die Entstehung von Chlorjod nicht leicht zu verhüten. Zur Beseitigung dieser Uebelstände hat man verschiedene Abänderungen der beiden Verfahren vorgeschlagen.

Müller und Böckel (W. J. 1880. 328) haben einen Apparat angegeben, ähnlich dem von Frank in die Br-Fabrikation eingeführten (Fig. 123). Der Thurm *T* ist mit Koks, Steinen u. dergl. gefüllt, so dass nur unten und oben ein freier Raum bleibt. Die J-haltige Lauge fliesst durch das Rohr *A* ein und durchrieselt die Füllung des Thurms, während das in dem Gefässe *B* entwickelte Cl unten durch *D* eintritt und in dem Thurme aufsteigt. Das durch Cl freigemachte J entweicht, durch die herabrieselnde Flüss. von Cl befreit, in Dampfform und tritt durch *C* in den Kondensationsapparat.

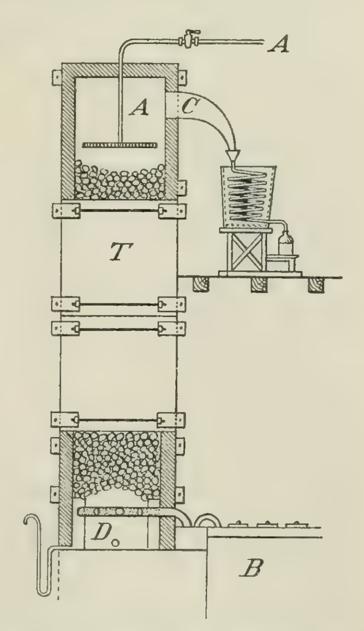


Fig. 123. Apparat zur Gewinnung von Jod nach Müller und Böckel.

Dest. man die Jodlaugen nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 unter Zusatz von Eisenchloridlsg., so wird J frei nach der Gleichung:

$2KJ + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + 2KCl + J_2$. Die Bildung von Chlorjod ist hier vollständig ausgeschlossen; es dest. nur J und H_2O in die Vorlage über (R. Wagner, D. **162**. 77).

Auch Kaliumchlorat ist mit Vortheil zur Ausfällung des J verwendet worden; es findet dabei folgende Reaktion statt: $6NaJ + KClO_3 = NaCl + 6J + 3Na_2O$ (W. J. **1880**. 331).

Wird die Jodlauge zur Trockene verdunstet, der Rückstand in der doppelten Menge H_2O gelöst, H_2SO_4 zugemischt und zuletzt gepulvertes Kaliumbichromat unter Umrühren eingetragen, so scheidet sich fast alles J in Kryst. ab, die auf gewöhnliche Weise durch Auswaschen, Trocknen und Sublimiren gereinigt werden. Die Reaktionsgleichung ist: $6NaJ + K_2Cr_2O_7 + 10H_2SO_4 = K_2Cr_2(SO_4)_4 + 6NaHSO_4 + 7H_2O + 3J_2$. Die Anwendung von Kaliumbichromat empfiehlt auch Vitali (l'Orosi **1886**. 325), um J aus der Algenasche direkt abzuscheiden. Die Algen werden mit einer Lsg. von Pottasche getränkt, damit beim Verbrennen möglichst wenig J verloren geht. Die Asche wird mit Kaliumbichromat auf Rothglut erh.: $6KJ + K_2Cr_2O_7 = 3J_2 + 4K_2O + Cr_2O_3$. Die J-Ausbeute soll bedeutender sein als bei dem gewöhnlichen Verfahren.

Bei anderen Methoden lässt man die Einäscherung der Tange ebenfalls fortfallen, um J-Verlust zu vermeiden: Stanford (W. J. **1862**. 243; **1864**. 185; D. **173**. 239) unterwirft die getrockneten Tange der trockenen Dest., wobei J neben einer grossen Anzahl anderer verwerthbarer Destillationsprodukte entsteht. So sind aus 1000000 kg Tangen erhalten worden: 1300 kg J, 28315 cbm Leuchtgas, 1025 l Paraffinöl. Das Verfahren wird in englischen Fabriken (bei Glasgow) ausgeübt.

Nach Moride (D. **181**. 215) werden die frischen oder trockenen Tangpflanzen in kleinen Oefen verkohlt; die erhaltene Kohle lässt sich leicht und schnell auslaugen. Collet und de Lavillasse (W. J. **1874**. 373) wenden geschlossene Oefen an, in welchen die Tange unmittelbar nach der Ernte, ohne vorher getrocknet zu sein, unter Anwendung eines Gebläses verbrannt werden. Die gasförmigen Produkte werden in Kondensationsräume geleitet. Die Verarbeitung der frischen Algen wird deshalb empfohlen, weil bei dem langen Austrocknen an der Luft eine grosse Menge der Jodide durch Regen ausgelaugt wird. Aehnlich ist das Verfahren von Pellieux und Mazé-Launay (W. J. **1880**. 329), bei welchem die Algen einem Gährungsprozess unterliegen, wonach die Einäscherung ohne J-Verlust stattfinden kann (alle J-Verbindungen sind in feuerbeständige Jodalkalien übergegangen). Auch die während der Gährung entstehenden Lsgn. sind reich an J. Dubreuil (Ch. Ind. **1879**. Nr. 9. 316; W. J. **1879**. 335) verarbeitet den aus frischen Algen durch Zerkleinern und Auspressen gewonnenen Saft auf die gewöhnliche Art.

Zur Ausbeutung J-armer Laugen kann man nach Soubeyran die mit H_2SO_4 versetzte Lauge mit Lsgn. von 1 Thl Kupfersulfat und 2,25 Thln. Ferrosulfat vermischen: es fällt Kupferjodür als weisser Niederschlag: $2KJ + 2CuSO_4 + 2FeSO_4 = Cu_2J_2 + (K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ (Eisenalaun). Das abfiltr. und ausgewaschene Kupferjodür wird entweder mit MnO_2 und H_2SO_4 oder (nach dem Trockenen) mit MnO_2 allein in einer Retorte erh.: es dest. J über: $Cu_2J_2 + 2MnO_2 + 4H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2MnSO_4 + J_2 + 4H_2O$ oder $Cu_2J_2 + 3MnO_2 = 2CuO$

$+ Mn_3O_4 + J_2$. Th. Schmidt setzt der von Chloriden und Sulfaten befreiten Lauge Bleinitrat zu, bis alles J als Jodblei gefällt ist, aus dem dann freies J oder KJ dargestellt wird.

Verfahren, das in den Tangen neben J vorhandene Br zu gewinnen, sind von Moride, Lauroy und Pellieux (D. **181**. 215; **192**. 172; B. 5. 988) und Mazé-Launay angegeben worden. Sie beruhen auf der Zersetzbarkeit von HJ durch Untersalpetersäure (Stickstoffdioxyd) unter Abscheidung von J; während HBr nicht zerlegt wird: $2HJ + NO_2 = H_2O + J_2 + NO$. Das Stickoxyd wird durch zutretenden O wieder in Untersalpetersäure übergeführt, so dass der Prozess kontinuirlich vor sich geht. Die Untersalpetersäure kann durch Einwirkung von HNO_3 auf die schwefligsauren Salze und Sulfide in der rohen Jodlauge gewonnen werden; sie wirkt dann auf dieselbe Mutterlauge in der oben angegebenen Weise ein. Zur Trennung des J von der Mutterlauge extrahirt Moride ersteres mit Benzol und Petroleum und führt das J durch Alkalien in J-Metall und jodsaures Salz über: $6J + 6KOH = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$. Aus der alkalischen Lsg. beider Salze fällt HCl alles J: $5KJ + KJO_3 + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 3J_2$. Die J-freie Lauge kann mit MnO_2 und H_2SO_4 zur Gewinnung des Br dest. werden. Das Verfahren von Galloway (Ch. N. **1878**. 38, Nr. 982. 146; Ch. Ind. **1878**. Nr. 11. 362; W. J. **1879**. 325) gründet sich auf die in der Analyse angewandte Trennung von Br und J durch Chlorwasser. Ueber die Verarbeitung von Mineralwässern auf Jod s. Becchi (D. **121**. 289).

Sublimation des Jods. Das durch Dest. gewonnene J wird stets unmittelbar in den Handel gebracht. Das durch Fällung erhaltene enthält wegen seiner feinkörnigen, fast schlammigen Beschaffenheit grössere Quantitäten H_2O, auch sind ihm, je nach der Art des Auswaschens, mehr oder weniger fremde Bestandtheile (Salze aus der Lauge) beigemischt. Rohjod französischer Fabriken enthält nach Tissandier:

Jod . . .	76,21	79,50	84,25	88,61	94,12
Chlor . .	0,88	0,71	0,92	0,52	0,30
Salze . .	1,11	1,02	0,80	0,72	0,40
Wasser . .	21,80	18,77	14,03	10,15	5,18

Zur Entfernung der Verunreinigungen wird das Rohjod der Sublimation unterworfen. Um schöne Kryst. zu erzielen, ist dabei die T. so niedrig wie möglich zu halten. Zur Ausführung der Sublimation dient der Apparat Fig. 124. Sechs thönerne Retorten *A* sind in ein gemeinsames Sandbad *B* eingesetzt; die kurzen Hälse münden in die durch Deckel *E* verschlossenen Vorlagen *D*. In die Tuben *F* sind Glasröhren eingesetzt, welche der beim Erwärmen sich ausdehnenden Luft zum Ausweg dienen. In geringem Abstande von dem Boden der Vorlage liegt eine durchlöcherte Thonscheibe *H*, welche dazu dient, die J-Kryst. von dem bei der Sublimation gleichzeitig verdampfenden H_2O getrennt zu halten. Während der Operation ist die T. des Sandbades sorgfältig zu reguliren, damit verhindert werde, dass einerseits in Folge zu starker Erhitzung der Vorlage die Kondensation unvollständig ist, andererseits bei zu starker Kühlung zu kleine Kryst. entstehen. Das so gereinigte J enthält nur Spuren von H_2O, Cl und Br.

Darstellung von Jod aus Chilisalpeter. Der in Südamerika (Chile, Peru) vorkommende rohe Natronsalpeter, Caliche genannt, enthält nicht unbeträchtliche Mengen J, 0,59 bis 0,175 %, hauptsächlich als Natriumjodat, in geringer Menge als Jodnatrium und Jodmagnesium. Noch grösser ist der J-Gehalt in der bei der Verarbeitung der Caliche

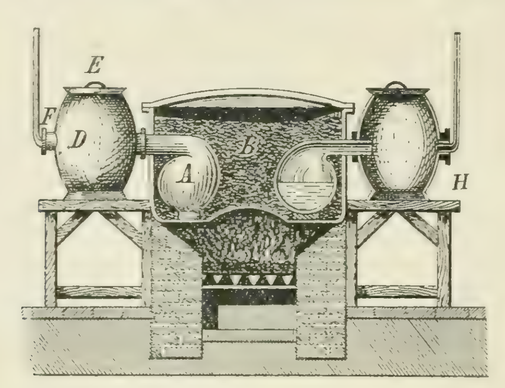


Fig. 124. Apparat zur Sublimation von Jod.

(dem Raffiniren des Rohsalpeters) bleibenden Mutterlauge, bis 0,28 % nach Reichhardt (s. a. Langbein, W. J. **1871**. 302). Die Zusammensetzung der in einer Fabrik zu Peruana, Provinz Tarapaca, erhaltenen Mutterlauge ist:

$NaNO_3$	$NaCl$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$NaJO_3$	H_2O
28	11	3	3	22	33

(vgl. auch Clark, Ch. N. **1870**. Nr. 531, 44). 1 l der Mutterlauge enthält 2,3 bis 4,8 g J (Langbein).

Zur Gewinnung des J leitet man in die Lauge SO_2, bis das ausgeschiedene J sich wieder zu lösen beginnt: $2NaJO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = Na_2SO_4 + 4H_2SO_4 + J_2$ (Fauré, D. **137**. 78). Wenn alles Natriumjodat zersetzt ist, was erst nach gründlichem Durchmischen eintritt, wird Chlorwasser zugesetzt, bis auch die Jodide zerlegt sind. Das J setzt sich in Form eines schwarzen Schlammes ab und wird auf einem Filter gesammelt, mit H_2O gewaschen und in einem trockenen, aus Gyps gegossenen Kasten gesammelt, dessen poröse Wände die Feuchtigkeit aufsaugen. Die von J zum grössten Theil befreite Mutterlauge wird auf Nitrat verarbeitet: die hierbei bleibende Mutterlauge gibt eine neue Menge J. Das nach dieser Methode erhaltene Rohjod enthält 80 bis 85 % reines J, 5 bis 10 % nicht flüchtige Bestandtheile und 5 bis 10 % H_2O. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, dest. man das J aus einer eisernen Retorte, die mit mehreren Vorlagen aus Steingut verbunden ist (W. J. **1884**. 354).

Statt der wässerigen SO_2 verwendet Thiercelin (W. J. **1869**. 221) ein Gemenge von Natriumbisulfit ($NaHSO_3$) und SO_2, Harvey in Tarapaca (Ch. Ind. **1882**. 349; W. J. **1882**. 382) nur $NaHSO_3$ (erhalten durch Sättigen von unreiner Sodalsg. mit den Dämpfen von brennendem S).

Die Zersetzung aller in der Mutterlauge enthaltenen J-Verbindungen kann auch durch N_2O_3 bewirkt werden (zu erhalten durch

Entzünden eines Gemisches von 5 Thln. Salpeter und 1 Thl. Kohle). Die Ausführung scheint indessen auf grosse Schwierigkeiten zu stossen. Hunt (Bl. **1874**. 22, Nr. 6; **7**. 331; B. **1874**. 1657) säuert die Lauge mit H_2SO_4 oder HCl an und setzt sie der Wirkung des elektrischen Stromes aus. Das abgeschiedene J wird von Benzol oder CS_2 aufgenommen; die wässerige Lsg. gibt beim Eindampfen die Jodide.

In neuester Zeit wird eine grosse Menge J aus Chilisalpeter als Kupferjodür in den Handel gebracht. Die Mutterlaugen geben mit Natriumbisulfit, auch mit Eisenvitriol oder Schwefelcalcium (Löwe und Weissflog, Génie civile. **4**. 96; W. J. **1884**. 354) und Kupfersulfat vermischt eine Fällung von Kupferjodür, welches durch H_2S in HJ und Schwefelkupfer zersetzt wird. HJ wird mit K_2CO_3 neutralisirt und gibt KJ. Im Jahre 1873 sind aus einer Fabrik in Tarapaca 15000 kg und im Jahre 1874 50000 kg Kupferjodür in den Handel gebracht worden.

Darstellung des Jods aus Phosphoriten. Wie oben angegeben (s. S. 522), enthalten die meisten Phosphorite geringe Mengen J, welches bei der Verarbeitung der Phosphorite auf Superphosphate als HJ frei wird und sich verflüchtigt. Um den J-Gehalt auszubeuten, schlägt Thibault (D. **215**. 465; C. r. **29**. 384; W. J. **1875**. 447) vor, die Zersetzung der Phosphorite in einem geschlossenen Raume vorzunehmen und die entstehenden Dämpfe mittelst eines kräftigen Luftstroms in einen eisernen, mit Koks gefüllten Cylinder, durch welchen man H_2O fliessen lässt, zu treiben. Das J verbindet sich mit dem Fe zu Eisenjodür und dies löst sich als solches im H_2O. Nach diesem Verfahren kann nur der kleinere Theil des in den Phosphoriten enthaltenen J ausgebeutet werden; der grössere Theil verflüchtigt sich nicht und bleibt in dem Superphosphat zurück (s. auch Thiercelin, Ch. N. **1874**. 29, Nr. 746, 124). Dennoch ist nicht ausgeschlossen, dass die Phosphorite einmal für die J-Fabrikation Bedeutung erlangen.

Das reine sublimirte J wird in kleinen eichenen, ausgepichten Fässchen in den Handel gebracht.

Prüfung des käuflichen Jods. Als Verunreinigungen des J kommen in Betracht: Cl, H_2O und nichtflüchtige Bestandtheile (Asche). Nach Wanklyn enthält käufliches J ungefähr:

	gutes	geringes
Jod	88,61	76,21
Chlor	0,52	0,88
Asche	0,72	1,11
Wasser.	10,15	21,80

Namentlich in dem durch Fällung gewonnenen J ist die Menge der nichtflüchtigen Bestandtheile bedeutend.

Um den J-Gehalt in käuflichem J zu bestimmen, kann man nach Hesse (s. Muspratt 1879. **3**. 1249; W. J. **1872**. 272; Wanklyn, D. **205**. 57; G. Tissandier, Monit. scientif. **1872**. Nr. 361, 90 bis 92) das J in einer Lsg. von schwefligsaurem Ammoniak lösen, die Lsg., welche Ammoniumsulfat und HJ enthält, mit Silbernitrat fällt und das ausgeschiedene und gut (mit heissem HNO_3-haltigem H_2O) ausgewaschene Jodsilber trocknen und wägen. Aus der Menge des Jodsilbers berechnet sich die Menge des vorhanden gewesenen J. Meist ist die Analyse auf volumetrischem Wege vorzuziehen (Titration der Lsg. in KJ mit Natriumthiosulfat).

Ist das untersuchte J Cl-haltig, so enthält der nach der Hesse'schen Methode ausgefällte Niederschlag auch Chlorsilber, welches bei der Digestion mit konz.

NH_3-Flüss. gelöst wird. Aus der Differenz der Gewichte des getrockneten Niederschlages vor und nach der Digestion mit NH_3 ergibt sich der Cl-Gehalt.

Der H_2O-Gehalt wird folgendermassen gefunden: Man befeuchtet eine gewogene Menge des J mit wenig Weingeist und verreibt sie innig mit einer überschüssigen gewogenen Menge Hg, trocknet das hierbei entstandene Quecksilberjodür und wägt. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem Gewicht des J und Hg zusammen ergibt den H_2O-Gehalt.

Den Gehalt an nichtflüchtigen Bestandtheilen ermittelt man, indem man eine gewogene Menge des J. erw., bis alles verflüchtigt ist, und den Rückstand wägt. Ist derselbe bedeutend und enthält er schwarzes Schwefelantimon, Graphit, Kohle, so ist auf Verfälschung zu schliessen.

Eigenschaften. Das J, AG. 127, bildet schwarzgraue, metallglänzende, weiche und biegsame Tafeln vom SG. 4,95 bei gewöhnlicher T. Es besitzt eigenthümlichen Geruch, schwachen Geschmack, zerstört die Schleimhäute und färbt die Oberhaut vorübergehend rothbraun. S. 113 bis 115°. Sied. bei ca. 180°, entwickelt violette, in dicken Schichten schwarz erscheinende Dämpfe. J löst sich etwas in H_2O (in 4000 bis 7000 Thln.), reichlich in Alk., Ae., HJ, KJ-Lsg., CS_2, Chloroform, Benzol, den wässerigen Lsgn. von SO_2, Natriumthiosulfat, KOH, KCN etc.

Bestes Erkennungsmittel für J ist die Blaufärbung von Stärkekleister.

Anwendung. J wird in grosser Menge zur Herstellung der in der Photographie gebrauchten J-Präparate (AgJ, KJ) benutzt, ferner in der Anilinfarbenfabrikation zur Herstellung von Jodviolett, Jodgrün, Eosinblaustich (Tetrajodfluoresceïn), Cyanin etc., in der Medizin (als Jodtinktur und andere Präparate).

Jodproduktion. Der Ertrag der europäischen J-Fabrikation beträgt gegenwärtig im Jahre etwa 180 t. 1876 wurden aus Kelp und Varec in Glasgow 60 t, in Frankreich 40 t gewonnen. Die südamerikanischen Salpeterwerke lieferten:

im Jahre	t	Werth Doll.	im Jahre	t	Werth Doll.
1879	77,35	1 160 205	1888	91,37	913 750
1881	200,06	2 953 628	1889	201,39	2 613 950
1882	263.98	3 963 240	1890	419,74	4 197 420
1884	218,19	1 181 947	1891	424,02	4 240 190
1886	175,68	1 756 860			

In der Zeit von 1879 bis 1888 hat Chile 1588,074 t J im Werthe von 19 333 717 Doll. ausgeführt. Die Einfuhr von J aus Chile in das Deutsche Reich betrug 1888 4 t im Werthe von 106 000 Mark; 1889 26 t im Werthe von 572 000 Mark. Ueber die J-Industrie in Frankreich bis 1879 s. Pellieux (L'Industrie française de l'Iode à l'Exposition de 1878).

Jodkalium.

Für die technische Darstellung des KJ sind zahlreiche Methoden angegeben worden, von denen sich indessen nur drei bewährt haben.

1. Darstellung aus Jod und Aetzkali. Sie gründet sich auf die Reaktion: $6 KOH + 3 J_2 = 5 KJ + KJO_3 + 3 H_2O$. Um ein reines Produkt zu erhalten, ist bei dieser Methode Haupterforderniss die Anwendung reiner Materialien, namentlich absolute Reinheit des Kali. Man bereitet letzteres am besten aus dem leicht rein zu erhaltenden K_2CO_3 durch Glühen und Kochen mit gelöschtem Kalk, der mit dest. H_2O bereitet wurde. Man trägt das J in kleinen Portionen in die siedend heisse Kalilsg. ein.

Das mit KJ gleichzeitig entstehende Kaliumjodat kann nach dem Verdampfen der Lsg. durch blosses Glühen in KJ übergeführt werden. Während des Zerfalls verknistert das Kaliumjodat sehr stark, so dass ein Theil der Salzmasse umhergeschleudert wird, wodurch Verluste entstehen. Wird die Lsg. zuvor mit reiner Kohle zur Trockne verdampft

und dann geglüht, so geht die Zersetzung vollkommen ruhig vor sich: $KJO_3 + 3C = KJ + 3CO$. Die für diesen Zweck verwandte Kohle muss vor allem frei von fremden Salzen sein; man benutzt am besten stark ausgeglühten Kienruss oder mit Säuren ausgezogene Thierkohle. Das Glühen des mit Kohle vermengten Rückstandes wird in eisernen Kesseln bei aufgelegtem Deckel vorgenommen (um die Verflüchtigung von KJ zu verhindern). Die Salzmasse wird in H_2O gelöst und verdampft; beim Erkalten der stark konz. Lsg. kryst. KJ.

2. Darstellung aus Eisenjodür (FeJ_2) oder Eisenjodürjodid (Fe_3J_8) und Kaliumkarbonat. Das durch Vereinigung von 3 Thln. J und 1 Thl. Eisenfeile unter H_2O erhaltene FeJ_2 setzt sich mit K_2CO_3 in KJ und unlösl. kohlensaures Eisenoxydul um. Letzteres wird ausgewaschen und die Lsg. zur Krystallisation eingedampft. Ein Uebelstand ist hierbei, dass der sehr voluminöse Niederschlag von $FeCO_3$ viel H_2O zum Auswaschen erfordert. Deswegen zieht man es vor, Eisenjodürjodid (Fe_3J_8) darzustellen, indem man zu der grünen Lsg. des FeJ_2 noch 1 Thl. J gibt (so dass auf 3 Aeq. Fe 4 Aeq. J vorhanden sind); die entstandene Lsg. wird mit K_2CO_3 zum Sieden erh.; es bildet sich dann ein schwarzer, dichter kryst. Niederschlag von Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4), welcher sich leicht auswaschen lässt: $Fe_3J_8 + 4K_2CO_3 = Fe_3O_4 + 8KJ + 4CO_2$. Das nach diesem Verfahren gewonnene KJ ist bei vorsichtiger Leitung des Prozesses sehr rein.

3. Darstellung aus Baryumjodid und Kaliumsulfat. Baryumsulfat (Schwerspath) wird durch Glühen mit Kohle zu Baryumsulfid reducirt und das kohlehaltige Produkt in H_2O, welches J suspendirt enthält, eingetragen. Es findet folgende Umsetzung statt: $BaS + J_2 = BaJ_2 + S$. Die farblose Lsg. kocht man mit K_2SO_4, filtr. und dampft zur Krystallisation ein (vergl. Schering, Ch. Ind. **1879**. Nr. 1. 2; D. **232**. 548; W. J. **1879**. 334). R. Wagner (Muspratt 1876. 3. 1338) lässt J auf ein Gemenge von schwefligsaurem Kalk und Kalkhydrat einwirken: $CaSO_3 + Ca(OH)_2 + J_2 = CaSO_4 + CaJ_2 + H_2O$. Die Lsg. des CaJ_2 wird mit einer äquivalenten Menge K_2SO_4 zersetzt.

Das aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters in grosser Menge dargestellte Kupferjodür wird in KJ übergeführt, indem man H_2S darauf einwirken lässt, wodurch Kupfersulfür und HJ entstehen. Der überschüssige H_2S wird durch Zusatz einer Lsg. von J in KJ zersetzt, die klare Lsg. vom ausgeschiedenen S abgezogen, mit $KHCO_3$ neutralisirt und eingedampft (Langbein, W. J. **1874**. 373).

Nach Allary und Pellieux (W. J. **1881**. 297) ist es möglich, KJ direkt von der Varec-Lauge ausgehend darzustellen. Aus der Lauge sind zunächst KCl und K_2SO_4 abzuscheiden. Wird jetzt die Lauge eingedampft, der Rückstand mit Alk. extrahirt und letzterer wieder abdest., so bleibt eine nur aus KJ und NaJ bestehende Salzmasse zurück. Das NaJ wird in KJ übergeführt, indem man die Lsg. mit der äquivalenten Menge K_2CO_3 versetzt und CO_2 einleitet. Es entsteht KJ nach der Gleichung: $K_2CO_3 + 2NaJ = 2KJ + Na_2CO_3$. Letzteres wird durch die CO_2 in $NaHCO_3$ übergeführt, das sich ausscheidet. Die zurückbleibende Lsg. von KJ neutralisirt man mit HCl und kryst. aus Alk. um, wodurch etwa vorhandenes NaCl entfernt wird.

Sonstadt (Ch. N. **1872**. Nr. 672, 173; Nr. 673, 183; D. **207**. 143, 144; W. J. **1873**. 287) führt die in der Kelp-Mutterlauge ent-

haltenen Jodide durch eines der drei Oxydationsmittel: Cl, übermangansaures Kali, Kaliumchlorat oder durch Elektrolyse in jodsaure Salze über, fällt diese mit Barytsalzen und erh. den von der Flüss. getrennten jodsauren Baryt mit Kaliumsulfatlsg. Es entsteht Kaliumjodat, das beim Glühen in KJ übergeht. Die in der Mutterlauge enthaltenen Sulfate werden am besten vor der Oxydation durch Barytsalze entfernt.

Prüfung. K_2CO_3 und $KHCO_3$ ist durch H_2SO_4, K_2SO_4 durch $BaCl_2$, KCl durch $AgNO_3$ nachzuweisen. Auf Kaliumjodat deutet die Blaufärbung von Stärkekleister nach Zusatz von verd. H_2SO_4 (indessen tritt diese Färbung auch bei Gegenwart von Kaliumchlorat und -bromat oder CO_2-haltigem H_2O) ein (Beckurts, W. J. **1886**. 302). Nach Schering bringe man zur Prüfung auf Kaliumjodat in die Lsg. des Salzes einen Kryst. von Weinsäure; bei Gegenwart von Jodaten bildet sich bald eine gelbe Zone um den Kryst.

Zur Ermittelung des KJ-Gehalts sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, die in der Mehrzahl auf die Ermittelung des J-Gehalts nach der Gewichts- oder Maassanalyse hinauslaufen. Einfach und für die Zwecke der Technik vollkommen ausreichend ist das Verfahren von Maroseau. Vermischt man 1 Aeq. $HgCl_2$ (= 135,5 Thln.) mit 2 Aeq. KJ (= 330 Thln.), so wird, wenn das Salz rein ist, in Folge der Bildung des Doppelsalzes $HgJ_2, 2KJ$ eine vollkommen klare Lsg. entstehen, während mit einem unreinen Salze ein scharlachrother Niederschlag entsteht (in Folge Einwirkung des Ueberschusses von $HgCl_2$ auf das Doppelsalz). (Siehe auch A. **226**. 1106; W. J. **1889**. 455.)

Eigenschaften. KJ; MG. 166; mit 23,5 K, 76,5 J; kryst. meist in undurchsichtigen Würfeln, löst sich bei gewöhnlicher T. in 0,7 Thln. H_2O und 400 Thln. absolutem Alk. Die wässerige Lsg. nimmt J auf und bildet damit dunkelrothbraunes Kaliumtrijodid KJ_3. Schmilzt bei schwacher Rothglut und verflüchtigt sich bei sehr hoher T.

Anwendung. Hauptsächlich in der Photographie und Medizin.

v. Helmolt.

Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure)

und Fluorverbindungen.

Die technische Darstellung der wässerigen Flusssäure (HFl) unterscheidet sich in chemischer Hinsicht nicht von der im Laboratorium üblichen. Der hierzu verwendete Apparat (von Hampel) verdient eine nähere Beschreibung (Fig. 125). *A* ist ein gusseiserner Topf mit auf-

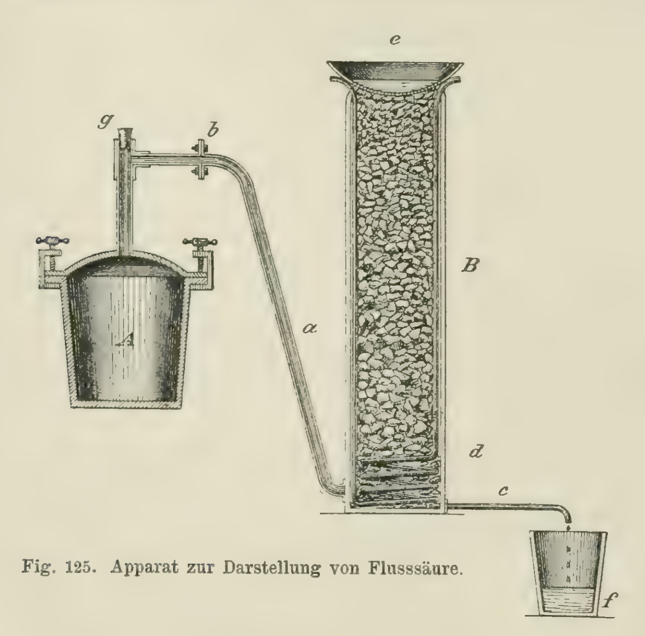


Fig. 125. Apparat zur Darstellung von Flusssäure.

geschliffenem Deckel, der durch Klemmschrauben aufgepresst wird. In den Deckel ist ein etwa 10 mm weites eisernes Gasleitungsrohr eingesetzt, welches bei *b* durch einen Flantsch mit dem Bleirohre *a* und dadurch mit dem bleiernen Absorptionsapparat *B* in Verbindung steht. Bei *g* ist das eiserne Ableitungsrohr mit einem Dreiwegstück verbunden, dessen obere Oeffnung durch einen Kork verschlossen ist. Der Absorptionsapparat *B* besteht aus einem hohen Bleicylinder mit dem Ab-

flussrohr *c*, innen liegt eine bleierne Kühlschlange *d*; im übrigen ist der ganze Innenraum mit Holzkohlenstücken gefüllt. Der Cylinder wird oben durch ein am Boden siebförmig durchlochtes Pb-Gefäss *e* verschlossen, aus dem beständig H_2O in den Kondensationsapparat und über die Kohlenstückchen rieselt. Dem herablaufenden H_2O strömt die aufsteigende Säure dampfförmig entgegen, wird vollständig absorbirt und sammelt sich als wässerige Säure in dem Pb-Gefässe *f*. Diese Säure kann noch freie H_2SO_4, sowie Kieselfluorwasserstoffsäure enthalten; zur Entfernung derselben neutralisirt man einen Theil der Säure mit reiner Pottasche, fügt die Lsg. zu dem Reste der Säure und dest. aus einem Pt-Apparat.

Beim Erwärmen verhält sich wässerige HFl ähnlich wie HCl. Eine sehr konz. Lsg. gibt beim Verdunsten HFl-Gas ab und wird verdünnter. Schwache Lsgn. der Säure verlieren bei der Dest. H_2O, bis der Sied. auf ungefähr 110° gestiegen ist; es dest. alsdann eine Säure von 35,37 % Gehalt und 1,15 SG. über (Bineau, A. ch. [3] 7. 272). Nach Roscoe (A. **116**. 219) beträgt der Gehalt einer durch Kochen erhaltenen Flusssäure im Mittel 37 %.

Eigenschaften. Fluorwasserstoff HFl, MG. 20, mit 95 Fl und 5 H, ist ein farbloses Gas, riecht stechend sauer, bildet an der Luft dichte Nebel, erzeugt auf der Haut Blasen und Geschwüre und wirkt eingeathmet höchst giftig. Bei starker Abkühlung wird das Gas zu einer farblosen, an der Luft stark rauchenden Flüss. verdichtet, die bei 19,5° siedet, Kork, Holz, Papier verkohlt, Paraffin aber nicht angreift; im völlig trockenen Zustand auch nicht Glas. HFl wird sehr begierig vom H_2O aufgenommen, die Lsg. greift Glas stark an und muss deshalb in Gefässen aus Pt oder Guttapercha oder in mit Paraffin ausgekleideten Glasgefässen aufbewahrt werden.

Die Säure selbst, wie auch ihre Alkalisalze, Fluorkalium, Fluorwasserstoff-Fluorkalium und Fluornatrium, namentlich auch Fluorammonium, dienen zum Aetzen von Glas. Die Darstellung dieser Salze ist sehr einfach (Neutralisation der Säure mit Alkalikarbonat und Eindampfen zur Krystallisation); die hierzu verwendeten Gefässe müssen aus Pt, Ag oder Pb bestehen. Fluorammonium kann auch durch Erhitzen eines trockenen Gemisches von 22 Thln. NaFl und 10 Thln. NH_4Cl erhalten werden. Es zersetzt sich leicht, auch in Lsg. in NH_3 und HFl.

v. Helmolt.

Kohlensäure.

Geschichtliches. CO_2 wurde zuerst von van Helmont (1577 bis 1644) durch Einwirkung von Säuren auf Karbonate dargestellt. Derselbe beobachtete auch, dass CO_2 das Produkt jeder Verbrennung kohlehaltiger Stoffe sei und sich bei jedem Gährungs- und Fäulnissprozess bilde, dass dasselbe Gas im Mineralwasser von Spaa enthalten sei und an verschiedenen Orten, z. B. in der Hundsgrotte bei Neapel, dem Erdboden entströme. Auch Libavius († 1616) und Fr. Hoffmann (1660 bis 1742) kannten das Vorkommen von CO_2 in Mineralwässern, letzterer beobachtete die schwach saure Reaktion derselben. Black (1728 bis 1799) zeigte, dass durch Glühen von Kalkstein CO_2, welche er deshalb „fixe Luft" nannte, frei würde. Bergman (1774), welcher alles bis dahin über CO_2 Bekannte in einer Schrift zusammenfasste, nannte sie Luftsäure. Lavoisier stellte ihre chemische Zusammensetzung fest und nannte sie gas sylvestre.

Vorkommen. Kohlensäure, CO_2, ist ein nie fehlender Bestandtheil der atmosphärischen Luft, in welche sie durch Zersetzung (bes. Fäulniss, Verwesung, Gährung) organischer Substanzen, durch den Athmungsprozess der Menschen und Thiere und als dem Boden entströmendes Gas gelangt; sie ist zu 0,03 bis 0,04% in der Atmosphäre enthalten. Als Hauptzersetzungsprodukt abgestorbener thierischer und pflanzlicher Stoffe bildet sich besonders in humusreichem Boden stets CO_2, weshalb auch jedes Quell- und Brunnenwasser freie CO_2 enthält. Kommt Quellwasser in der Tiefe mit grösseren Mengen gasförmiger CO_2 in Berührung, namentlich in vulkanischen Gegenden, so sättigt es sich damit und kommt als Säuerling zu Tage. In Deutschland treten die meisten Säuerlinge in der Eifel, namentlich in der Umgebung des Laacher Sees und im Brohlthale auf. In einigen Gegenden strömt sehr reine CO_2 vulkanischen Ursprungs in beträchtlicher Menge aus Erdspalten, so aus den alten Kratern der Eifel, bei Burgbrohl, Hönningen, Pyrmont, Eger, Vichy, Hautevirm, im Giftthal auf Java u. a. Zeitweise tritt CO_2 als Exhalationsprodukt thätiger Vulkane auf. Wo organische Stoffe massenhaft im Boden angehäuft sind, wie in Steinkohlenflötzen, tritt auch reichlich CO_2 auf, welche aus den Flötzen entweicht und oft als giftiger Schwaden in Bergwerken sehr gefährlich wird.

Viel wichtiger als die freie CO_2 sind die zahlreichen CO_2-Salze in der Natur, welche einen Hauptbestandtheil der Erdrinde ausmachen. $CaCO_3$ kommt als Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalkspath, Kalktuff an vielen Orten in ungeheurer Menge vor. Ferner gehören hierher der Magnesit, Dolomit, Spatheisenstein, Manganspath, Zinkspath oder Galmei, Witherit ($BaCO_3$), Strontianit, Weissbleierz, die Kupferkarbonate Malachit, Kupferlasur u. a.

Gewinnung und Darstellung. Gasförmige CO_2 wird vielfach den natürlichen CO_2-Quellen oder Bohrlöchern entnommen. Um das aus einem Bohrloch strömende Gas aufzufangen, wird oberhalb desselben ein Wasserbassin angelegt, in dessen Boden das Bohrloch ausmündet. Das Bassin ist immer mit dem Wasser des Bohrlochs gefüllt, der Ueberschuss fliesst durch einen seitlichen Kanal beständig ab. Mitten über dem Bohrloch ist eine in das Wasser eintauchende Glocke aufge-

hängt, unter welcher sich das Gas ansammelt. Die Glocke wird durch ein Gegengewicht stets im Gleichgewicht gehalten, so dass sie sich bei der Vermehrung des Gasvol. hebt, bei der Verminderung senkt. Das sich ansammelnde Gas wird durch ein Rohr, welches im Gasraum der Glocke, oberhalb des konstanten Wasserniveaus, mündet, abgeleitet. — Für das Auffangen der CO_2 trockener Gasquellen dienen ganz ähnliche Vorrichtungen. Auch sind Apparate konstruirt worden (Rommenhöller und Luhmann, D.R.P. Nr. 42487), welche eine vollständige Ausnutzung der CO_2 starker Säuerlinge gestatten.

Eine der wichtigsten natürlichen CO_2-Quellen ist Burgbrohl in der Eifel. Das hier gewonnene Gas ist ziemlich rein und für viele technische Zwecke, zur Bleiweissfabrikation, für Bierdruckapparate etc., verwerthbar. Es wird grösstentheils, wie es aus den Gasometern kommt, durch Kompressionspumpen verflüssigt und in stählernen Flaschen verschickt. Die Ergiebigkeit der Gasquellen von Burgbrohl ist durch ein 1884 niedergestossenes Bohrloch von 53 m Tiefe noch bedeutend erhöht worden. Nach Luhmann („Die Kohlensäure", Wien 1885) strömen aus dem Bohrloch pro Minute 430 l H_2O und ca. 1500 l CO_2, in 24 Stdn. also 2160000 l oder 4325 kg CO_2. Hiervon wurden bis 1885 täglich 640 kg verflüssigt. Ungefähr ein gleiches Quantum wurde gasförmig zur Bleiweissfabrikation am Orte selbst benutzt. Bedeutende Quellen sind ferner in Oberlahnstein, doch ist die hier auftretende CO_2 weniger rein.

Die gewaltigen Mengen CO_2, welche in Bierbrauereien, Brennereien etc. durch Gährung entstehen, sind bisher nur selten verwerthet worden, da sie selbst durch sorgfältiges Waschen nie ganz geruchlos erhalten werden. Zur Fabrikation von Mineralwasser erwies sich diese CO_2 ganz unbrauchbar, während sie zu anderen Zwecken zeitweilig Verwendung fand. Faucheuse liess sich 1875 die Anwendung der Gährungs-CO_2 zur Darstellung von Pottasche und Bikarbonat patentiren. Auch findet sie nach Lunge in der Ammoniaksodaindustrie und zur Bleiweissfabrikation Verwendung. Auch zur Behandlung von Sodarückstand nach Gossage und Schaffner ist Gährungs-CO_2 vorgeschlagen worden.

Darstellung der gasförmigen Kohlensäure. 1. Aus Karbonaten. Die CO_2 der Karbonate wird entweder durch starke Säuren oder durch Erhitzen gewonnen.

Man behandelt $CaCO_3$ (Kalkstein, Kreide, Marmor) mit verd. HCl — der Rückstand ist $CaCl_2$ — oder, wie in Mineralwasserfabriken, Magnesit $MgCO_3$ mit verd. H_2SO_4 und erhält $MgSO_4$ (Bittersalz) als Nebenprodukt. Welches Karbonat am vortheilhaftesten ist, wird wesentlich durch örtliche Verhältnisse bedingt; ferner ist die Umständlichkeit und Kostspieligkeit der Reinigung des Gases, die eventuelle Verwerthung der Nebenprodukte oder Belästigung durch dieselben zu berücksichtigen.

Die Zersetzung findet in sogen. Entwicklern statt. Soll z. B. CO_2 zur Fabrikation von $NaHCO_3$ aus Kalkstein und HCl dargestellt werden, so bedient man sich hierzu eines grossen, gut verschliessbaren Reservoirs aus Steinplatten. Dasselbe ist häufig in den Boden versenkt und mit festgestampftem Lehmschlag umgeben. Es wird mit Kalkstein gefüllt und HCl durch ein bis fast auf den Boden reichendes Rohr eingeführt. Die sich entwickelnde CO_2 entweicht durch ein Rohr

im Deckel. Etwas unterhalb des Deckels befindet sich ein Ueberlaufsrohr für die Chlorcalciumlauge. Von Zeit zu Zeit muss frischer Kalkstein nachgefüllt und der angesammelte Schlamm zuweilen entfernt werden.

Wird Magnesit in derartigen Entwicklern zersetzt, so muss durch ein Dampfrohr Wasserdampf in den flüss. Inhalt des Troges geleitet werden, um Siede-T. zu erzeugen.

Mineralwasserfabriken wenden gewöhnlich andere Entwickler an und arbeiten meist mit Magnesit und H_2SO_4, da das aus Kalkstein gewonnene Gas wegen der in diesem Rohmaterial häufig vorkommenden organischen Substanzen nicht rein ist und dem Mineralwasser einen unangenehmen Geschmack ertheilt. Die H_2SO_4 muss frei von As sein.

Ein derartiger Apparat einfachster Konstruktion ist folgendermassen eingerichtet. In dem eigentlichen Entwickler, welcher ein aus Blei hergestelltes, mit kupfernem Mantel umschlossenes Gefäss darstellt, ist ein durch eine Kurbel drehbares Rührwerk angebracht. Oben befindet sich die verschliessbare Einfüllöffnung, unten eine Entleerungsöffnung, ausserdem ist stets ein Manometer und Sicherheitsventil angebracht. Die kupferne Stange des Rührapparats bewegt sich luftdicht in einer Stopfbüchse. Mit dem Entwickler steht das Säuregefäss durch ein Rohr in Verbindung. Ausserdem ist ein durch eine Stopfbüchse gehendes, durch ein Schraubengewinde auf- und abwärts bewegliches konisches Stöpselventil und eine durch eine Verschlussmutter dicht verschliessbare Einfüllöffnung für die H_2SO_4 vorhanden. Um in diesem Apparat CO_2 zu entwickeln, wird der gemahlene Magnesit und die 1,5fache Menge siedendes H_2O in den Entwickler gebracht. Durch das Stöpselventil wird aus dem Säurebehälter etwas H_2SO_4 eingelassen, bis aus dem Entwickler alle Luft durch CO_2 verdrängt ist. Darauf schliesst man die Einfüllöffnungen und öffnet den Hahn des Gasrohres, um der CO_2 den Austritt nach den Waschgefässen zu gestatten. Allmählich lässt man die berechnete Säuremenge zufliessen und erzielt durch das Rührwerk gleichzeitig eine innige Durchmischung der Materialien. Nach vollendeter Entwickelung verbleibt im Gefäss eine konz. Lsg. von Bittersalz mit geringen Mengen von ungelöstem Gyps und unversehrt gebliebenem Magnesit. Aus dieser Lauge wird durch systematisches Auslaugen und Eindampfen reines kryst. Bittersalz dargestellt. Vergl. Mineralwässer, S. 39.

Zur Reinigung der CO_2 leitet man dieselbe durch Waschgefässe, welche entweder mit reinem H_2O oder, falls das Gas einen durch Bitumen hervorgerufenen dumpfen Geruch und Geschmack besitzt, mit Lsgn. von Permanganat, Eisenvitriol, Natriumbikarbonat u. dergl. gefüllt sind. Ausserdem lässt man das Gas wohl noch durch einen Reinigungscylinder, der mit gut ausgeglühter Holzkohle gefüllt ist, streichen. Das Permanganat zerstört die organischen Verunreinigungen, vom Bikarbonat wird mit übergerissene Säure zurückgehalten, H_2S wird durch die Fe-Lsg. absorbirt. Das Bitumen kann auch im Entwickler selbst durch Zusatz geringer Mengen von MnO_2 und Permanganat zerstört werden.

Zum Aufbewahren der gasförmigen CO_2 werden grosse Gasometer benutzt, auch bedient man sich der Windkessel, cylinderförmiger, luftdicht verschlossener, aus starkem Fe- oder Cu-Blech gefertigter Gefässe, in welchen das Gas unter schwachem Druck aufbewahrt wird.

In vielen Fällen, wo es nicht auf die Verwendung einer sehr reinen CO_2 ankommt, gewinnt man sie durch Erhitzen der Karbonate. In Zuckerfabriken gebraucht man CO_2 zum Saturiren der kalkhaltigen Zuckersäfte und verwendet gewöhnlich das beim Brennen in dem Kalkofen der Fabrik erzeugte Gas. Die zu diesem Zwecke konstruirten kontinuirlichen Oefen unterscheiden sich von gewöhnlichen Kalköfen nur dadurch, dass sie eine Vorrichtung zum Ableiten und Reinigen der Verbrennungsgase besitzen. Die Gicht des Ofenschachtes ist durch einen gusseisernen Deckel, ausserdem einen Wasserverschlussdeckel luftdicht geschlossen. Unmittelbar unterhalb des Deckels ist ein eisernes Rohr in den Ofenmantel eingemauert, welches nach einem Waschgefäss führt. Das ganze System steht mit einer kräftigen Saugpumpe in Verbindung, welche die Gase kontinuirlich abzieht. — In Oefen mit Koksfeuerung werden die Kalksteine im unteren Theile des Schachtes durch die Flammen der Feuerung in Glühhitze versetzt und geben ihre CO_2 ab, welche sich mit den Feuergasen vermischt. Der gargebrannte Kalk rückt allmählich bis auf die Sohle des Ofens, wo er in bestimmten Zeiträumen, nach 4 bis 6 Stdn., herausgezogen wird. Zugleich wird oben frischer Kalkstein nachgefüllt. Als Heizmaterial solcher Oefen eignet sich am besten S-freier Koks, weil dieser reinere und geruchlosere CO_2 liefert als Steinkohlen, Braunkohlen und Torf. In neuerer Zeit wird den Oefen mit Generatorgasfeuerung der Vorzug gegeben. Es wird wesentlich an Brennmaterial gespart und ein viel reineres Gas erhalten, da die übelriechenden Kohlenwasserstoffe im Schacht mit den Gasen vollständig verbrannt werden.

Die auf die eine oder andere Weise im Kalkofen erzeugten Gase bestehen aus CO_2 (25 bis 30 Vol.-%), N, etwas O und Spuren von SO_2 und Wasserdampf. Sie müssen gereinigt werden. Meist genügt es, sie durch Waschgefässe, die mit H_2O gefüllt sind, zu leiten. Ein anderer einfacher und gut wirkender Reinigungsapparat besteht aus einem cylinderförmigen, mit Kalksteinstücken gefüllten Gefäss, durch welches von oben H_2O herabrieselt, während die Gase von unten eintreten. Ein hoher, eiserner Koksthurm mit H_2O-Berieselung leistet ebenfalls gute Dienste.

Nach E. W. Parnell und Simpson (E.P. 46 von 1886) kann verd., aus Kalköfen stammende CO_2 dadurch rein erhalten werden, dass sie nach dem Waschen und Abkühlen mit einer kalten, wässerigen Lsg. von Ammoniumkarbonat in Berührung gebracht wird, wobei die T. nicht über 21° steigen darf. Es scheiden sich Kryst. von NH_4HCO_3 aus, welche isolirt und in geschlossenen Gefässen auf 74° erh. werden. Die vorher gebundene CO_2 wird wieder frei, sie wird durch Kühlapparate geschickt und dann mit verd. HCl oder Salzlsg. gewaschen, um jede Spur NH_3 zu entfernen.

Das durch Brennen von Kalk erzeugte gereinigte Gasgemenge findet ausser bei der Zuckerfabrikation Anwendung in der Ammoniaksodaindustrie.

Kalkstein verliert seine CO_2 schon in der Rothglühhitze, wenn er einem Strom von überhitztem Wasserdampf ausgesetzt wird. Ein für diesen Prozess vorgeschlagener Apparat zeigt folgende Einrichtung (Fig. 126). In der Retorte *B* wird der zerkleinerte Kalkstein durch die heissen Feuergase der Feuerung *f* bis zur beginnenden Rothglut erh.

Zugleich wird Wasserdampf erzeugt, in der im Ofen *A* liegenden Rohrspirale überh. und durch das Dampfrohr *d* in die Retorte geleitet. Die CO_2 wird ausgetrieben und strömt mit den Wasserdämpfen durch *e* in das Waschgefäss *C*. Hier wird durch das beständig zufliessende kalte H_2O der Wasserdampf kondensirt, während die CO_2, die in diesem Apparate rein und luftfrei hergestellt wird, nach dem Gasometer *D* strömt. Die T. des aus *C* abfliessenden H_2O muss immer ca. 37° betragen. Wenn alle CO_2 aus dem Kalkstein ausgetrieben ist, wird die Retorte entleert und von Neuem beschickt.

Andere Karbonate, welche sich zur Gewinnung von CO_2 durch Brennen eignen, sind besonders Magnesit und Dolomit. Ersterer gibt die CO_2 leichter ab als der Kalkstein und liefert ein reineres Gas. A. Knoop in Minden (D.R.P. Nr. 60460, 61020, 64616, 68556) behandelt die Mineralien in Retorten derartig, dass sie in dünnen Schichten

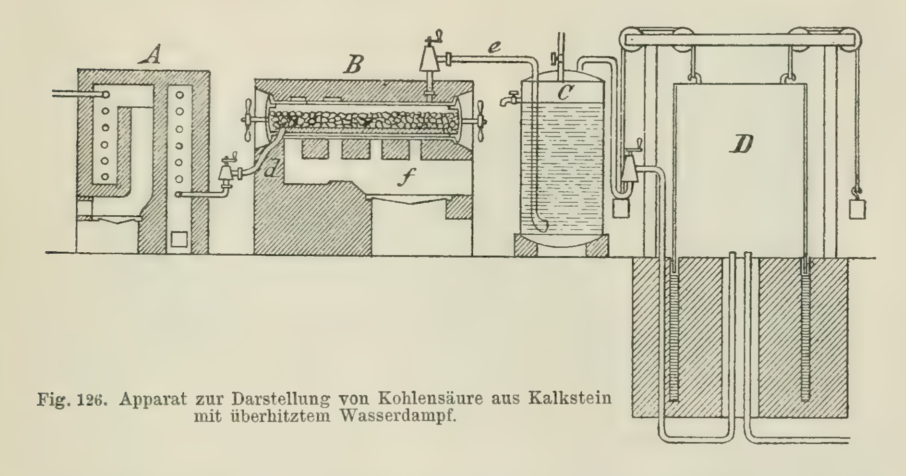


Fig. 126. Apparat zur Darstellung von Kohlensäure aus Kalkstein mit überhitztem Wasserdampf.

über senkrechte oder schräge glühende Flächen fortbewegt werden, während man die ausgeglühte, leicht wie Sand fliessende Masse zeitweilig am Ende der Glühfläche aus der Retorte ablässt, so dass sich ein ununterbrochener Betrieb ergibt. Auch durch Erhitzen von Natriumbikarbonat kann CO_2 gewonnen werden. H. Herberts in Barmen (D.R.P. Nr. 32641, 33625) verwendet eine Anzahl über einander liegender Kessel mit einem Rührer, welcher das eingefüllte $NaHCO_3$ allmählich durch Rohre von einem Kessel zum anderen schiebt, bis es unten als Na_2CO_3 austritt. Die beiden untersten Kessel werden durch einen Dampfmantel geheizt und liefern ganz reine CO_2, die für sich abgelassen wird, während aus den oberen Kesseln lufthaltige CO_2 austritt. Letztere wird durch Waschgefässe und Kühlschlangen gereinigt und zur Erzeugung von Präparaten (Bleiweiss) verwendet. Die ebenso zu reinigende luftfreie CO_2 wird verflüssigt.

2. Durch Verbrennen von Kohle. Das Rohmaterial muss, damit die Verbrennungsgase möglichst frei von übelriechenden, H-haltigen Verbindungen sind, reine Kohle sein. Man verwendet gewöhnlich Gaskoks, auch Holzkohle und Anthracit. Die einfachste Methode, nach Kindler, bei welcher man nur eine sehr verd. und nie

ganz reine CO_2 erhält, wird nur noch selten, z. B. in Zuckerfabriken, ausgeführt. Der Schacht *A* des Kindler'schen Ofens (Fig. 127) wird mit dem Brennmaterial gefüllt und oben dicht verschlossen. In dem horizontalen Kanal *a* werden die Koksstücke durch zwei senkrecht stehende Roste zusammengehalten; die Luftzuführung erfolgt durch die Oeffnung der Feuerthür oder durch eine solche im Deckel *b* und wird durch eine mit dem Rohre *r* in Verbindung stehende Pumpe regulirt. In dem Maasse, als der Koks verbrennt, sinkt die Masse nach unten und wird durch Nachfüllen wieder ergänzt. Die heissen Verbrennungsgase dringen durch *c* in die Kammer *B*, welche mit Kalkstücken gefüllt ist, und gelangen durch das Rohr *f* und das Waschgefäss *D* mit den Hähnen *g* und *h* an ihren Bestimmungsort. In *B* werden sie von Flug-

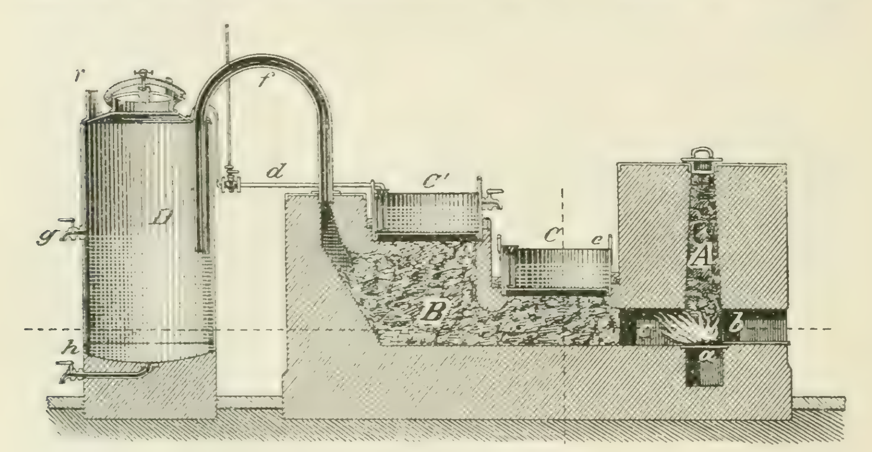


Fig. 127. Kindler'scher Ofen.

staub und SO_2 befreit und durch die darauf stehenden, mit aus *d* beständig zufliessendem H_2O gefüllten Kästen *CC* gekühlt. Die Kalksteine geben durch die Hitze der Gase ihre CO_2 ebenfalls ab, sie werden daher mit der Flugasche öfters herausgenommen und erneuert, ebenso wird das Waschgefäss *D*, in dem der Rest des Flugstaubes und der übrigen Verunreinigungen zurückbleibt, neu beschickt. Meistens werden zwei Waschgefässe neben einander aufgestellt, das erste mit H_2O und Kalksteinen, das zweite mit verd. Sodalsg.

Das gereinigte Gas kann theoretisch höchstens 21 % CO_2, gemengt mit 79 % N, enthalten. In der Praxis übersteigt der Gehalt an CO_2 selten 15 bis 17 %, da entweder die Bildung von CO nicht zu vermeiden ist oder nicht der gesammte O der Luft verbrannt wird. Es kommt daher viel auf die Regulirung der Luftzufuhr an.

Walkhoff modifizirte Kindler's Ofen in der Weise, dass an Stelle der Kammern *B* zwei ebenfalls mit Kalksteinen gefüllte Schächte eingeschaltet wurden, wodurch eine grössere Menge CO_2 erhalten wird.

Von grosser Bedeutung für die Darstellung reiner CO_2 ist das Verfahren von Ozouff, welches, vielfach modifizirt, häufig zur Ausführung kommt. Ozouff erzeugte nach Kindler's Methode verd. CO_2, welche mittelst Luftpumpe durch Waschgefässe geführt und darauf durch ein System von Gefässen, welche mit kalter Pottasche- oder

Sodalsg. gefüllt sind, gepresst wird. In den Gefässen sind Rührer angebracht, welche die Lauge in starke Bewegung setzen, um sie mit der eintretenden CO_2 in innige Berührung zu bringen. Sie sättigt sich mit CO_2 und fliesst aus dem letzten Behälter als Bikarbonatlsg. in ein Sammelgefäss ab. Die unabsorbirten Gase, N, O, CO etc., entweichen durch ein Abzugsrohr in die Luft. Durch eine Pumpe wird die Bikarbonatlauge aus dem Sammelgefäss in einen Cylinder befördert, wo sie durch Erhitzen auf 100° die absorbirte CO_2 wieder abgibt, welche durch Kühlschlangen nach dem Gasometer geleitet wird, während das Kondensationswasser in den Sättigungscylinder zurückfliesst, um die regenerirte Soda- oder Pottaschelauge wieder auf die ursprüngliche Stärke zu verdünnen.

Luhmann (D.R.P. Nr. 62268) nimmt das Austreiben der vom Bikarbonat absorbirten CO_2 in zwei Stadien vor (Fig. 128). Im Gefäss *A*

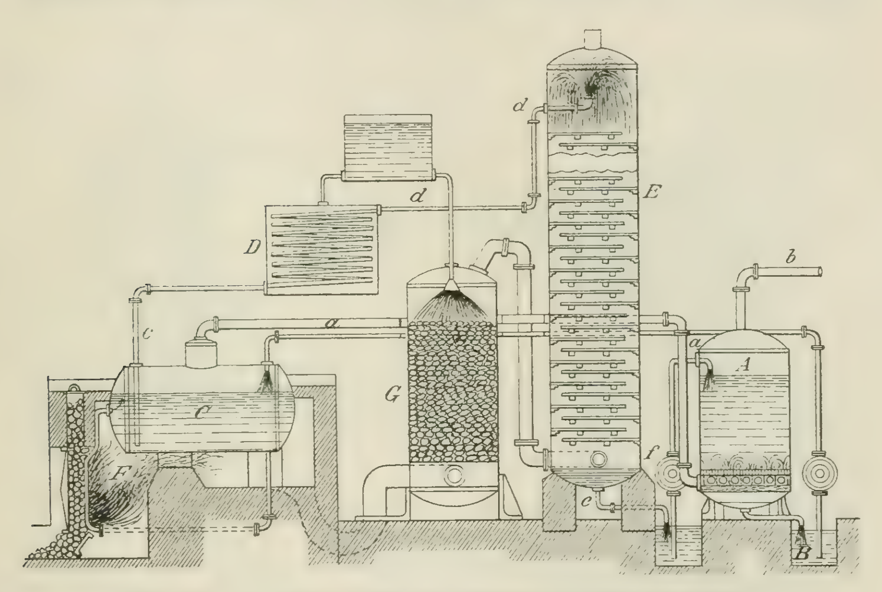


Fig. 128. Luhmann's Apparat zur Zersetzung von Bikarbonatlösung.

befindet sich eine nur Bikarbonat enthaltende Lauge, die bei gewöhnlichem Druck durch heisse CO_2 und Wasserdämpfe, welche durch das Rohr *a* zugeführt werden, erh. wird. Durch Rohr *b* entweicht reine CO_2. Die noch etwas Bikarbonat resp. anderthalbfachkohlensaures Natron enthaltende Lauge wird in den Behälter *B* abgelassen und von hier in den Kessel *C* gepumpt, wo sie unter Druck erh. wird. Es entweichen heisse CO_2 und Wasserdämpfe durch Rohr *a*, um, wie eben beschrieben, zum Erhitzen der Bikarbonatlauge in *A* zu dienen. Aus *C* wird durch den darin herrschenden Druck die entstandene Sodalauge durch Rohr *c* in den Kühler *D* befördert, von wo aus sie durch Rohr *d* in den Kaskadenthurm *E* gelangt. Hier sättigt sie sich mit der CO_2 der im Ofen *F* erzeugten Verbrennungsgase, welche vor ihrem Eintritt in den Thurm im Behälter *G* durch Wasser gewaschen und gekühlt werden. Die im Thurm sich bildende Bikarbonatlauge gelangt durch Rohr *e* und Pumpe *f* in das Gefäss *A*, wo sie in beschriebener Weise zersetzt wird.

Darstellung der flüssigen Kohlensäure. Für viele Zwecke ist es vortheilhaft und bequem, an Stelle gasförmiger die flüss. CO_2 anzuwenden. Flüss. CO_2 wird daher in grossen Mengen dargestellt und in stählernen Flaschen abgegeben.

Nach Beins (D.R.P. Nr. 1765 von 1877) wird aus $NaHCO_3$ durch Erhitzen CO_2 entwickelt und durch ihren eigenen Druck verflüssigt. Auf dem Gussstück *G* (Fig. 129) ist mittelst eines Eisenringes *R* die eiserne Retorte *A* befestigt, welche aus zwei konzentrischen Röhren besteht. Der ringförmige Raum *O* wird mit $NaHCO_3$ gefüllt und durch einen Deckel verschlossen. Darauf wird ein rothglühendes Eisen *N* in die centrale Röhre gesteckt, CO_2 entweicht durch Rohr *a*, wird in *B* gekühlt und von H_2O befreit und gelangt trocken durch Rohr *b* in den Cylinder *C*, welcher stark gekühlt wird. Hier wird sie durch den eigenen Druck verflüssigt. Das Verfahren wird jetzt nicht mehr an-

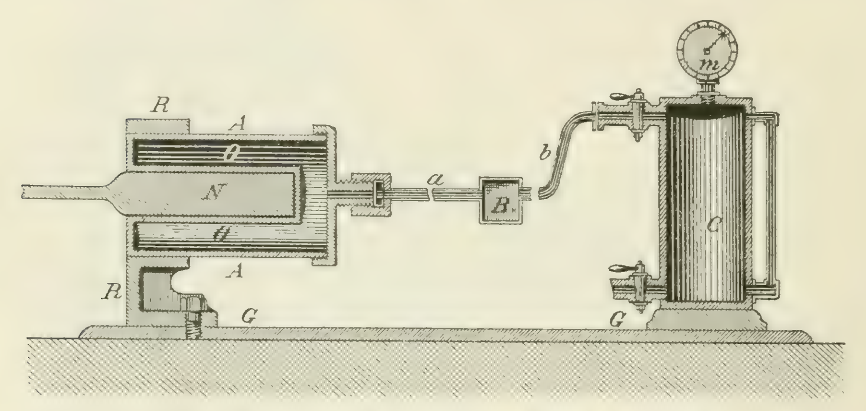


Fig. 129. Beins Apparat zur Darstellung flüssiger Kohlensäure.

gewendet, da es nicht geeignet war, die flüss. CO_2 völlig sicher und relativ billig in grösseren Mengen darzustellen.

Die Einrichtung der neueren Kompressionsmaschinen, welche die Verflüssigung von CO_2 beliebiger Herkunft, sofern sie genügend rein ist, erlauben, ist im Wesentlichen folgende: Zwei doppelt wirkende Kompressionspumpen sind horizontal neben einander angebracht und werden durch zwei Stirnkurbeln in Bewegung gesetzt. Die gemeinschaftliche Welle hat an beiden Enden je ein Schwungrad und in der Mitte eine Kröpfung, mittelst welcher sie direkt durch eine Dampfmaschine bewegt wird. Die Pumpen haben gleichen Hub, aber verschiedene Durchmesser. In dem weiteren Cylinder wird das Gas auf 6 bis 7 Atm., darauf im engeren auf 50 bis 60 Atm. komprimirt. Das im ersten Cylinder zusammengepresste Gas wird in einer Kühlschlange durch H_2O abgekühlt und direkt in den zweiten Cylinder geführt. Hier wird die CO_2 weiter komprimirt, wieder durch eine Kühlschlange getrieben, in welcher sie sich verflüssigt, und in die eisernen Flaschen, welche mit dem Kühlrohr durch eine Anschlussmutter luftdicht verbunden werden, gefüllt.

Nach Windhausen (D.R.P. Nr. 45102) kann flüss. CO_2 direkt aus den Verbrennungsgasen reiner Kohle dargestellt werden. In einer

Kompressionspumpe werden die gereinigten und gekühlten Gase zugleich mit reinem H_2O angesaugt, hoch komprimirt und mit dem H_2O in einen Röhrenkondensator gedrückt und hier gekühlt. Das CO_2-haltige H_2O und die bei dem hohen Druck kondensirte reine CO_2 strömen mit den nicht kondensirten Gasen in einen mit Dampfmantel umgebenen Behälter. Hier werden die nicht absorbirten und nicht kondensirten Gase abgelassen und durch äussere Erwärmung des Behälters das Wasser erh. und die CO_2 ausgetrieben. Sie strömt in einen neuen, von aussen gekühlten Kondensator, in welchem sie verflüssigt wird, sich auf dem Boden ansammelt, um dann durch einen Hahn in die Flaschen abgelassen zu werden.

Die Kohlensäureflaschen. Die flüss. CO_2 wurde früher in schmiedeeisernen und wird jetzt meist in nahtlosen stählernen Flaschen verschickt

Die Konstruktion einer schmiedeeisernen Flasche ist folgende: Die eigentliche Flasche (Fig. 130) ist ein cylinderförmiges, aus Schmiedeeisen geschweisstes Gefäss von ca. 1 m Länge und 10 cm Durchmesser. Die Wandstärke beträgt 9 mm, während die eingeschweissten, sich nach aussen konisch verjüngenden Bodenplatten *b* und *c* 15 resp. 25 mm stark sind. In die obere Platte ist das aus Rothguss hergestellte Ventil *d* luftdicht eingeschraubt. Der Verschluss wird durch die stählerne Schraubenspindel *e*, welche mittelst eines Schraubengewindes auf- und abwärts bewegt werden kann, bewirkt, während eine Stopfbüchse luftdichten Verschluss nach aussen herstellt. Die Ausflussöffnung befindet sich in dem Stutzen *f*, welcher ein Gewinde zum Anschluss einer Rohrverbindung mittelst einer Anschlussmutter hat. Beim Transport wird *f* durch die Verschlussmutter *g*, der ganze Ventilaufsatz durch die schmiedeeiserne Kappe *h* geschützt. Beim Gebrauch werden Kappe und Verschlussmutter entfernt und durch die Anschlussmutter die Flasche mit dem Windkessel u. dergl. verbunden.

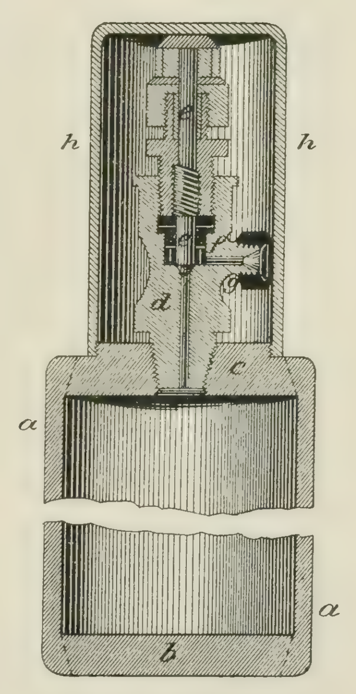


Fig. 130. Kohlensäureflasche.

Die stählernen Flaschen sind den beim O beschriebenen ähnlich.

Die Füllung der gewöhnlichen CO_2-Flaschen darf bei 10 l Inhalt höchstens 8 kg = 9,5 l betragen. Nach den neuesten amtlichen Vorschriften soll auf 1,34 l Fassungsraum höchstens 1 kg Flüss. kommen. Da die flüss. CO_2 einen sehr grossen Ausdehnungskoëfficienten besitzt, muss immer so viel freier Raum bleiben, dass die Flasche bei 15 bis 20 ° nie ganz gefüllt ist. Die 8 kg-Flaschen enthalten demnach 4360 l gasförmige CO_2, die 10 kg-Flaschen = 5450 l. Die Tara einer 8 kg-Flasche ist 37 kg. Zur Zeit sind in Deutschland ca. 150 000 Flaschen im Werthe von 6 000 000 Mark im Verkehr.

Vor dem Gebrauch müssen die Flaschen amtlich geprüft werden. Sie werden einem Probedruck von 250 Atm. ausgesetzt, obwohl sie im ungünstigsten Falle nur 50 bis 75 Atm. auszuhalten haben. Explosionsgefahr ist daher ausgeschlossen. Die Beförderung der Flaschen, welche früher auf Feuerzüge beschränkt war, ist jetzt auf allen Eisenbahnzügen gestattet.

Der Preis der flüss. CO_2 ist bei Flaschen von 8,5 kg Füllung 5 Mark bei Tausch der Flasche, 7 Mark in Leihflaschen und 9 Mark mit Eigenthumsübergang der Flasche nach Entnahme von 15 Stück (Aktiengesellschaft für Kohlensäureindustrie, Berlin).

Die Industrie der flüss. CO_2 ist noch sehr jung, hat aber schon eine bedeutende Ausdehnung angenommen. 1879 wurde zuerst in Berlin von Kunheim u. Cie. flüss. CO_2 fabrizirt, darauf 1881 von Krupp in Essen.

In Deutschland wurden 1891 in 23 Fabriken ca. 3000000 kg flüss. CO_2 erzeugt.

Eigenschaften. CO_2; MG. 44; mit 27,27 % C und 72,73 % O, ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack. SG. bei 0° und 760 mm 1,524. 1 l wiegt daher 1,977 g. Die CO_2 ist also beträchtlich schwerer als Luft, so dass sie z. B. wie eine Flüss. aus einem Gefäss in ein anderes gegossen werden kann. Sie ist nicht brennbar und hindert die Verbrennung. Ebensowenig kann CO_2 die Athmung unterhalten, weshalb Luft, die wenige Prozente CO_2 enthält, erstickend wirkt (Höhlen, Bergwerke, Brunnen). CO_2 ist in HO_2 nicht unbedeutend lösl. Nach Landolt-Börnstein löst H_2O bei gewöhnlichem Druck und verschiedener T. folgende Mengen CO_2:

t	CO_2 Vol.	t	CO_2 Vol.
0°	1,7967	5°	1,4497
1	1,7207	10	1,1847
2	1,6481	15	1,0020
3	1,5787	20	0,9014

Bei erhöhtem Druck ist die Absorptionsfähigkeit von H_2O für CO_2 viel grösser; Wroblewski fand folgende Werthe:

Atm.	H_2O von 0° löst Vol. CO_2	H_2O von 12.5° löst Vol. CO_2	Atm.	H_2O von 0° löst Vol. CO_2	H_2O von 12,5° löst Vol. CO_2
1	1,797	1,086	20	26,65	17,11
5	8,65	5,15	25	30,55	20,31
10	16,03	9,65	30	33,75	23,25
15	21,95	13,63			

CO_2-haltiges H_2O färbt blaues Lackmuspapier weinroth, während trockenes CO_2-Gas und flüss. CO_2 ohne Einwirkung darauf sind. Man nimmt deshalb an, dass im H_2O gelöst das Hydrat H_2CO_3 vorhanden ist, welches sehr leicht in CO_2 und H_2O zerfällt. Unter höherem Druck absorbirte CO_2 entweicht bei vermindertem Druck unter Aufbrausen der Flüss. Hierauf beruht das Moussiren der Mineralwässer, des Champagners etc., die unter hohem Druck mit CO_2 ges. wurden. Bei längerem Stehen an der Luft dunstet allmählich alle CO_2 ab. Der Geschmack von CO_2-haltigem H_2O und der CO_2-haltigen Getränke überhaupt ist erfrischend. Das Quellwasser, die Säuerlinge, ebenso Bier und andere gegohrene Getränke verdanken ihren erfrischenden Geschmack dem Gehalt an CO_2. Bei zu geringem CO_2-Gehalt sind Bier, Trinkwasser etc. fade und unschmackhaft.

Die CO_2 kann nach Andrews bei 0° und 36 Atm. Druck oder bei gewöhnlicher T. und 50 bis 60 Atm. zu einer Flüss. verdichtet werden, welche durch die eigene Verdunstungskälte zum Erstarren zu bringen ist. Die kritische T. liegt bei 30,92°, die Spannkraft bei dieser T. beträgt 73,6 Atm.

Die in H_2O gelöste CO_2 spielt die Rolle einer schwachen Säure. Sie geht mit den Oxyden der meisten Metalle sehr beständige Verbindungen ein, die Karbonate. Die normalen Karbonate der Alkalien sind in H_2O lösl. und reagiren alkalisch. Die sauren oder Bikarbonate der Alkalien sind an der Luft beständig, während die aller übrigen Metalloxyde nur in Lsg. existiren. Die Karbonate der alkalischen Erden sind schwerlösl., die der meisten übrigen Metalle unlösl. in H_2O. Die CO_2 wird durch die meisten unorganischen und die stärkeren organischen Säuren

aus ihren Salzen ausgetrieben. In der Hitze werden alle Karbonate, mit Ausnahme der der Alkalien, zersetzt. Die Alkalibikarbonate verlieren beim Erhitzen 1 Mol. CO_2 und gehen in normale Karbonate über.

Die flüss. Kohlensäure findet sich in kleinen Bläschen in vielen Mineralien (Quarz, Topas, Olivin). Sie stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüss. vom SG. 0,947 (bei 0°) dar, dehnt sich beim Erwärmen stark aus, ist wenig lösl. in H_2O, leichter in Alk. und Ae. Der Sied. liegt bei gewöhnlichem Druck von 760 mm bei — 78,2°. Den verschiedenen Tn. entsprechen verschiedene Tensionen:

t	Druck in Atm.	t	Druck in Atm.
— 78,2°	1	+ 15°	52,16
— 25	17,11	+ 25	66,02
— 15	23,13	+ 35	82,17
— 5	30,84	+ 45	100,41
+ 5	40,46		

Diese Tabelle ergibt auch für die verschiedenen Tn. bis zur Höhe der kritischen T. den Liquefaktionsdruck. Bei 0° ist ein Druck von 36 Atm., bei 15 bis 20° ein solcher von 50 bis 60 Atm. erforderlich.

Die flüss. CO_2 verdampft schnell an der Luft, wobei so viel Kälte entsteht, dass der noch flüss. Theil erstarrt. Erw. man die in einer Glasröhre eingeschlossene flüss. CO_2, so dehnt sie sich rasch aus und verwandelt sich bei der kritischen T. (30,9°) plötzlich in Gas.

Feste Kohlensäure, durch Verdunsten der flüss. erhalten, ist eine lockere, schneeartige Masse. Sie verflüchtigt sich weniger leicht als flüss., da sie die grosse zu ihrer Verdampfung erforderliche Wärme nur langsam aus der sie umgebenden, die Wärme schlecht leitenden Luft entnehmen kann. Feste CO_2 kann gefahrlos in die Hand genommen werden, da sie beständig mit einer Schicht CO_2-Gas umgeben ist. Schliesst man aber die Hand fest zu, so empfindet man einen brennenden Schmerz, und an der betreffenden Stelle bildet sich eine weisse Blase. Die T. der an der Luft unter gewöhnlichem Druck verdunstenden festen CO_2 (Siede-T.) beträgt — 78°, ihr S. liegt bei — 65°, der Erstarrungspunkt der flüss. CO_2 ist noch nicht bestimmt worden. Ein Gemisch von fester CO_2 mit Ae. stellt eine breiige Masse vor, welche viel leichter verdunstet als feste CO_2 allein; die T. dieses Gemisches beträgt — 90°. Im Vakuum lässt sich die T. bis auf — 140° erniedrigen. Flüss. CO_2 erstarrt in einer solchen Kältemischung zu einer eisähnlichen Masse.

Nach H. Landolt (B. **17**. 309) lässt sich feste CO_2 bequem folgendermassen darstellen: Eine Flasche mit flüss. CO_2 wird mit nach unten gekehrtem Ventil aufgestellt und an die seitliche Ausströmungsöffnung ein wollener Tuchbeutel befestigt, welcher durch eine eingenähte Schnur geschlossen werden kann. Beim Aufschrauben des Ventils fliesst CO_2 in den Beutel, durch dessen Poren die sich vergasende CO_2 entweicht, während feste sich innen als lockerer Schnee ansetzt. In dieser Form hält sich die feste CO_2 nicht lange an der Luft, wohl aber, wenn sie stark zusammengepresst, z. B. durch einen Stempel in cylindrische Formen gedrückt wird. Man erhält dann CO_2-Cylinder von Härte und Aussehen der Kreide. Dieselben lassen sich nicht mit dem Messer schneiden, können aber durch einen Schlag darauf gespalten werden. An feuchter Luft rauchen sie durch Bildung von H_2O-Nebeln. Die Vergasung der Stücke findet sehr langsam statt. Ein Cylinder von 41 mm Durchmesser und 53 mm Höhe (etwa 71 ccm Inhalt) war erst nach 5 Stunden verflüchtigt. Zu längerer Aufbewahrung müssen die Cylinder erst mit einem dünnen Gummituch, dann mit Watte und Papier umhüllt werden. Das Volumengewicht der gehämmerten CO_2 ist 1,2. Auf H_2O geworfen sinken die grösseren Stücke nieder, während die kleineren durch das sich entwickelnde Gas gehalten werden, ohne sich zu benetzen.

Anwendung. Die gasförmige Kohlensäure findet Anwendung:

1. in der Zuckerfabrikation zum Saturiren der kalkhaltigen Zuckersäfte;

2. zur Herstellung von Bleiweiss nach dem französischen Verfahren. Es wird meist CO_2, die durch Verbrennen von Koks im Kindler'schen Ofen oder durch Brennen von Kalk erzeugt wird, angewendet. Auch Gährungs-CO_2 wurde vorgeschlagen. In der Eifel wird viel natürliche CO_2 zur Bleiweissfabrikation verwandt;

3. zur Herstellung von Natriumbikarbonat. Die CO_2 wird gewöhnlich aus Kalkstein oder Magnesit durch HCl oder H_2SO_4 erzeugt, auch Gährungs-CO_2 ist

verwendbar, während die in Koksöfen oder beim Kalkbrennen gewonnene zu verd. ist. In Burgbrohl wird von G. Rhodius die natürliche CO_2 in grossem Massstabe zur Herstellung von Bikarbonat, ferner zur Raffination von Produkten der Grossindustrie, besonders Soda, Pottasche und kohlensaurer Magnesia, verwandt;

4. im Ammoniaksodaprozess kommt verd. CO_2, durch Brennen von Kalkstein gewonnen, zur Anwendung. Durch Erhitzen des bei dem Prozess sich bildenden $NaHCO_3$ wird stets die erforderliche Menge gasförmiger CO_2 wieder erzeugt, so dass nur das während der Fabrikation verloren gegangene Gas zeitweilig, wie angegeben, ersetzt werden muss. Bei der Kryolithsodafabrikation verwandte man zur Zersetzung des Natriumaluminats die Feuerluft der Kryolithöfen, welche aber sehr unrein war. Deshalb erzeugte man später die erforderliche CO_2 aus Koks oder Kalköfen mit Koksfeuerung;

5. nach Kolbe (J. pr. **26**. 249) ist CO_2 ein gutes Konservirungsmittel für Fleisch, Eier u. dgl.;

6. zur Fabrikation der moussirenden Getränke verwendet man jetzt vielfach flüss. CO_2.

Die flüss. Kohlensäure findet Anwendung:

1. in der Mineralwasserfabrikation (vergl. Mineralwasser);

2. zur Fabrikation von Limonade, Schaumwein etc.;

3. zum Bierausschänken vermittelst der Bierdruckapparate (vergl. Luhmann, Die Kohlensäure, S. 207 bis 230);

4. zu Feuerlöschzwecken. Bei dem von Raydt vorgeschlagenen Feuerlöschapparat wird das zum Löschen bestimmte Wasser mit CO_2 imprägnirt. Das Wassergefäss steht durch ein Rohr mit dem Spritzenschlauch in Verbindung. Durch Oeffnen des Rohrhahnes wird durch den Druck der CO_2 ein CO_2-reicher Wasserstrahl herausgeschleudert, welcher eine sehr stark feuerlöschende Wirkung hat. Mechanische Kraft für die Arbeit des Spritzens ist bei diesem Apparat nicht erforderlich. C. Mönch (D.R.P. Nr. 28073) will zu gleichem Zwecke komprimirte CO_2 ohne Anwendung von Wasser benutzen;

5. als Motor für Maschinen, Feuerspritzen u. dgl. wurde flüss. CO_2 vielfach vorgeschlagen (vergl. Beins, Ch. N. 1874. 29. 267). Bisher wurde kein Erfolg erzielt, da die Apparate nach kurzer Zeit einfrieren. Besser haben sich die CO_2-Eismaschinen bewährt (Raydt, D.R.P. Nr. 33168; Windhausen, D.R.P. Nr. 37214);

6. zum Härten von Neusilberguss und Gussstahl (Krupp in Essen) durch Einwirkung der flüss. CO_2 unter hohem Druck auf das in dicht geschlossenen Formen enthaltene geschmolzene Metall;

7. zur Entfernung von Kesselstein. Die flüss. CO_2 wird in den Wasserraum des Dampfkessels unter Druck eingeführt. Das mit CO_2 ges. Wasser wirkt lösend auf den Kesselstein (Schübler, D.R.P. Nr. 55241);

8. zum Abziehen von Bier. Kunheim und Raydt (D.R.P. Nr. 27384) lassen durch Entlastung flüss. CO_2 erhaltenes CO_2-Gas auf die Oberfläche des im geschlossenen Lagerfasse enthaltenen Bieres wirken. Unter dem gleichmässigen, leicht zu regulirenden Ueberdruck der CO_2 setzt sich das Geläger bald vollkommen ab. Nach beendeter Klärung wird das Bier unter dem künstlichen Ueberdruck in die Transportfässer gefüllt, wobei ein Verlust von CO_2 möglichst vermieden wird, eine Trübung des Bieres nicht entsteht und das Bier klar und so CO_2-reich ist, dass eine Nachgährung in den Transportfässern überflüssig ist;

9. für medizinische Zwecke: zu Kältemischungen, zum Anästhesiren etc.;

10. zum Heben gesunkener Schiffe.

Die Ein- und Ausfuhr von CO_2 (flüss. und gasförmig) im deutschen Zollgebiet betrug in Tonnen:

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1885	8	69	1889	46	674
1886	42	160	1890	35	854
1887	79	355	1891	15	664
1888	140	556	1892	23	933.

v. Helmolt.

Cyanverbindungen.

Geschichtliches. Diesbach entdeckte 1704 durch einen Zufall das Berlinerblau. Woodward beschrieb 1724 das Verfahren zur Darstellung der Blutlauge durch Auslaugen der Schmelze aus Pottasche, Eisenvitriol und Blut. 1752 stellte Macquer das Ferrocyankalium rein dar und gab ihm den Namen Blutlaugensalz. 1782 wurde die Blausäure von Scheele dargestellt und von Gay-Lussac 1815 deren quantitative Zusammensetzung festgestellt.

Ferrocyankalium.

Kaliumeisencyanür, gelbes Blutlaugensalz, gelbes blausaures Kali.

Ferrocyankalium wird gewonnen durch Zusammenschmelzen von Pottasche, thierischen Abfällen und Fe, ferner aus den Reinigungsmassen der Gasfabriken. Vorschläge sind gemacht worden für Gewinnung desselben aus Rhodanammonium, sowie aus dem N des NH_3 oder der Luft durch Ueberleiten derselben über erh. alkalisirte Kohle.

1. Ferrocyankalium aus thierischen Abfällen (Muspratt, Techn. Ch. **1889**. 838; Hofmann, Berichte über die Entwickelung der chem. Ind. Braunschweig 1875. S. 403; Fleck, Fabrikation chem. Produkte aus thierischen Abfällen. 2. Aufl. Das. 1880).

Rohmaterialien: a) thierische Abfälle. Als solche werden Horn, Blut, Haare, Federn, Klauen, Schweineborsten, Lederabschnitte, Wollabfälle etc. benutzt. Harrez hat die Verwendung des Wollschweisses für den Zweck empfohlen, der gleichzeitig mehr als die nöthige Menge Pottasche liefert. Die verwendete organische Substanz muss vorher gut getrocknet werden, damit nicht die T. der Schmelze durch Verdampfung des H_2O unnöthig erniedrigt werde. Der N-Gehalt der Abfälle schwankt zwischen 2 und 17 %; da ein grosser Theil desselben bei der Schmelze verloren geht, hat man die Abfälle vorher der trockenen Dest. unterworfen, das entweichende NH_3 aufgefangen und die erhaltene Kohle (etwa 30 %) für die Blutlaugensalzschmelze benutzt. Die Verkohlungs-T. muss möglichst niedrig gehalten werden, damit möglichst viel N in der Kohle bleibt. Aus so gewonnener Kohle soll jedoch weniger Ferrocyan erhalten werden, als bei der Verarbeitung der entsprechenden Menge trockener thierischer Abfälle. Von Wichtigkeit ist auch die Verwendung eines Materials, welches möglichst wenig

Asche liefert, da diese die Schmelzbarkeit beeinträchtigt und das Produkt verunreinigt.

b) Pottasche. Gewöhnliche Handelswaare mit möglichst wenig Sulfat.

c) Eisen. Nägel, Dreh- oder Feilspäne, auch Hammerschlag oder Spatheisenstein. Manchmal lässt man das Fe überhaupt aus der Schmelze fort; es wird aber besser zugefügt, damit die eisernen Gefässe, in denen die Schmelze gemacht wird, weniger angegriffen werden. Es bindet den in den thierischen Abfällen stets enthaltenen S zu Schwefeleisen und gibt Veranlassung zur Bildung von Schwefeleisenkalium aus dem Sulfat der verwendeten Pottasche. Ohne Fe-Zusatz werden Schmelzgefässe von mehreren Centimetern Wandstärke schon

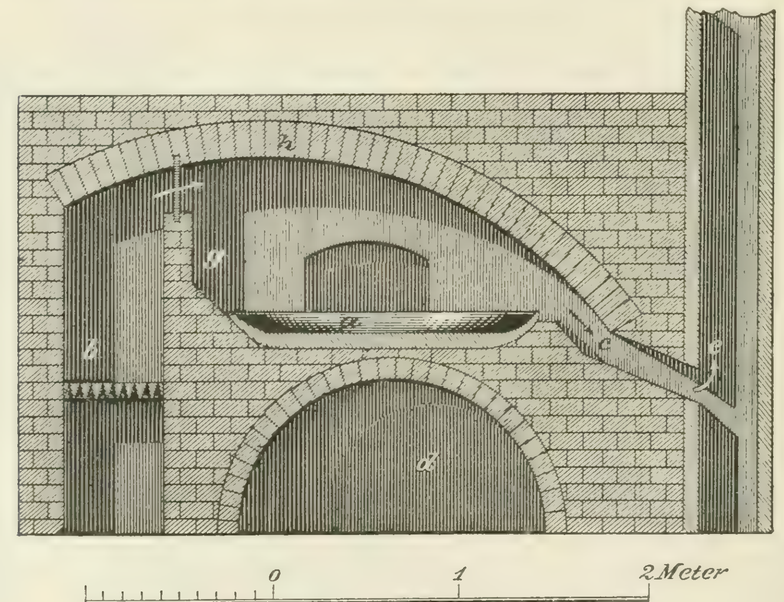


Fig. 131. Flammofen zur Darstellung von Blutlaugensalz.

nach 10 bis 12 Schmelzungen durchlöchert, während nach Hofmann in einer eisernen Schale von 1500 kg bei Fe-haltiger Beschickung bis zu 700 Schmelzungen von je 100 kg Pottasche gemacht werden konnten, ehe dieselbe unbrauchbar wurde; sie wog dann noch 750 kg.

Darstellung. Der Prozess wird stets in eisernen Gefässen ausgeführt, da Mauerwerk von der Schmelze sofort zerstört werden würde. Man bediente sich früher einfacher in Schachtöfen eingesetzter Tiegel oder gusseiserner Birnen, die rings vom Feuer umspült wurden. Jetzt werden meist eiserne Schalen angewendet, die in einen Flammofen eingesetzt sind und sich leicht bedienen lassen. In dem Fig. 131 abgebildeten Flammofen ist *b* eine enge, durch die Feuerbrücke *g* vom Schmelzraum getrennte Schachtfeuerung. Durch eine hohe Lage des Brennmaterials soll erreicht werden, dass möglichst wenig überflüssige Luft mit den Feuergasen in den Ofen tritt. In dem Ofen steht über dem Gewölbe *d* die massive gusseiserne Schale *a* von 1,8 m Länge,

1 m Breite, 10 cm Höhe und 10 cm Wandstärke, in der die Schmelzoperation vorgenommen wird. Das Gewölbe *h* des Schmelzraums ist so weit auf die Schale herabgezogen, dass nur hinreichend Raum bleibt, um die Beschickung einzutragen und dieselbe zu bearbeiten. Die Feuergase gehen durch den Fuchs *c* in den Schornstein *e*. Jede Operation wird mit 100 bis 250 kg Pottasche gemacht.

Da bei den beschriebenen Schmelzschalen die organischen Substanzen auf der Oberfläche schwimmen und die Berührung der entwickelten N-haltigen Gase mit der Pottasche eine recht unvollkommene ist, und da endlich das NH_3, welches sich mit den Feuergasen mischt, nicht wohl gewonnen werden kann, hat Engler (Fischer, Handbuch der chem. Technologie. **1893.** 601) einen Apparat konstruirt, der bei nur 0,6 m Durchmesser eine Höhe von 2 m hat und von aussen erh. wird. Die organischen Substanzen werden in die Pottascheschmelze gedrückt, die entwickelten Gase müssen durch die geschmolzene Masse hindurch entweichen, und das nicht in Reaktion getretene NH_3 wird in einem mit H_2O oder Säure berieselten Koksthurm aufgefangen.

Die Arbeit selbst gestaltet sich folgendermassen: Pottasche oder ein Gemisch von Pottasche und dem aus der Mutterlauge wiedergewonnenen unreineren K_2CO_3, dem sogenannten Blaukali, werden in der Schale geschmolzen, wobei man die T. so hoch hält, dass die Masse beim Eintragen der organischen Substanz nicht durch Abkühlung erstarrt.

Man trägt zuerst rasch, dann in längeren Zwischenräumen die thierischen Abfälle mit 6 bis 8 % Fe ein und sorgt dafür, dass die Arbeitsthür nicht länger offen gehalten wird, als durchaus nöthig ist. Auf 100 kg Pottasche trägt man nach und nach etwa 100 bis 125 kg Abfälle ein. Jeder neue Zusatz verursacht eine heftige Reaktion und die Entwickelung einer grossen Menge brennbarer Gase, wodurch die T. der Masse momentan erniedrigt wird. Man sorgt durch stärkeres Feuer dafür, dass die Masse flüss. bleibt, und durch öfteres Umrühren für eine gehörige Mischung. Wenn die Schmelze ruhig fliesst, ist die Operation — nach 1½ bis 2 Stunden — beendet. Im Allgemeinen ist die Ausbeute um so besser und die Arbeit um so leichter, je höher die T. der Schmelze ist, doch darf dieselbe nicht bis zur Verflüchtigung des KCN gesteigert werden. Die fertige Schmelze wird mit eisernen Löffeln aus dem Ofen in flache eiserne Schalen geschöpft, in denen sie erkaltet. Die Kuchen sollen erst nach dem vollständigen Erkalten zerschlagen werden, da sonst das in ihnen enthaltene Schwefelkalium, pyrophorisch wirkend, Veranlassung zum Erglühen gibt, wodurch KCN verbrennt.

Die Schmelze enthält neben KCN und unzersetztem K_2CO_3 Schwefelkalium, Kohle, metallisches Fe, fein vertheiltes Schwefeleisen, Schwefeleisenkalium, Kalium- und Natriumsilikate. Die in faustgrosse Stücke zerschlagene Schmelze wird mit H_2O von 80 bis 90° oder mit den dünnen Laugen einer früheren Operation 12 bis 24 Stunden digerirt; dabei verwandelt sich das KCN der Schmelze durch Umsetzung mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium: $6\,KCN + FeS = K_2S + K_4Fe(CN)_6$.

Nach E. Meyer geht diese Umwandlung nur in dünnen (ca. 7° Bé. starken) Laugen vollkommen vor sich; zur Entfernung des Schwefelkaliums empfiehlt er den Zusatz von kohlensaurem Eisenoxydul beim Auslaugen. Im Fabrikbetriebe stellt man meist zuerst Laugen von

20 bis 25° Bé. her (Blutlauge). Dieselben werden in der Hitze geklärt, dann abgezogen und in eisernen Pfannen, die mit dem abgehenden Feuer der Schmelzöfen geheizt werden, bis auf 30° Bé. eingedampft. Der unlösl. Rückstand wird nochmals mit H_2O aufgerührt; die erhaltene Lauge wird zum Ausziehen neuer Mengen Schmelze benutzt. Der unlösl., aus Kohle, metallischem Fe, Schwefeleisen etc. bestehende Rückstand, Schwärze oder Satz genannt, dient als Entfärbungspulver in der Paraffinindustrie.

Die konz. Lauge liefert nach dem Erkalten das Rohsalz; die Mutterlauge davon gibt, auf 40° Bé. eingedampft, nochmals eine Krystallisation, das Schmiersalz. Die letzte Mutterlauge wird calcinirt und das erhaltene Salz, Blaukali, für die Schmelzoperation verwandt; dasselbe soll möglichst frei von Schwefelkalium sein. Zur Reinigung wird das Rohsalz in kochendem H_2O gelöst, bis die Lauge 32° Bé. zeigt. Die sorgfältig geklärte Lauge kommt in eiserne Kästen, in denen sie 10 bis 12 Tage kryst.; durch eingehängte Fäden beschleunigt man die Krystallisation und erhält bessere Kryst. Das Schmiersalz muss zweimal umkryst. werden.

Theorie des Verfahrens. Nach der zuerst von Liebig gegebenen Erklärung bildet sich aus dem C und N der organischen Substanzen zunächst CN. Da aber viel mehr Kohle vorhanden ist, als dem N entspricht, und ausserdem ein grosser Theil des letzteren als NH_3 entweicht, so bleibt viel Kohle in der Schmelze, welche auf Kaliumkarbonat wirkt und die Bildung von K veranlasst. Dieses vereinigt sich sofort mit dem CN und gibt KCN. Erst in der wässerigen Lsg. setzt sich KCN mit Schwefeleisen unter Bildung von Blutlaugensalz um.

2. Ferrocyankalium aus Gasreinigungsmasse. Die Reinigungsmasse der Gasanstalten enthält je nach der Dauer des Gebrauchs, je nach der Art der Kohlen und der Höhe der Vergasungs-T. und je nach dem zur Reinigung verwendeten Material wechselnde Mengen S, NH_3, Berlinerblau und Rhodan. Für die letzteren drei Bestandtheile theilt Esop (Z. ang. Ch. 1889. 305) folgende Zahlen mit:

Herkunft der Masse	Gehalt an		
	HCNS	NH_3	$K_4Fe(CN)_6+3H_2O$
Stuttgart	0,85	1,03	3,51
Leipzig	1,62	2,06	4,42
"	1,98	2,31	4,51
Ulm	1,05	1,42	5,43
Pforzheim	2,32	2,43	4,37
Heilbronn	3,53	3,21	4,84
Nürnberg	3,72	1,24	4,53
Zürich	4,07	1 64	3,87
Mainz I	3,87	2,23	4,07
Mainz II	4,25	2,26	4,38
Wiesbaden	1,12	0,23	8,27
Remscheid	4,06	2,42	9,03

Das Ferrocyan ist in den Gasreinigungsmassen zum Theil als Berlinerblau, meist aber als in H_2O unlösl. NH_3-Doppelverbindung, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $(NH_4)_3Fe_3[Fe(CN)_6]_3$ oder $(NH_4)_6Fe_2[Fe(CN)_6]_3$ oder endlich $(NH_4)_9Fe[Fe(CN)_6]_3$ enthalten. Die

in der Tabelle gegebenen Zahlen für NH_3 enthalten dieses NH_3 nicht, sondern bedeuten nur das in H_2O lösl. NH_3.

Für die weitere Verarbeitung ist natürlich ein möglichst hoher Gehalt an Ferrocyan erwünscht, es muss deshalb bei der Gasreinigung die Verwendung indifferenter Körper vermieden werden. Je reiner das Raseneisenerz ursprünglich angewendet wurde, um so höher wird der Gehalt der für die chemische Technik wichtigen Stoffe in der ausgenutzten Reinigungsmasse sein. Dadurch, dass dieselben nicht gleich verarbeitet werden können und womöglich ohne schützendes Dach im Freien lagern müssen, geht ein Theil der lösl. Salze verloren. Durch Lagerung in zu hohen Haufen kann sich der S entzünden. Hierbei wird das Rhodan zerstört, der Gehalt an Ferrocyan aber erhöht.

Die Gasreinigungsmasse wird zunächst durch Auslaugen mit H_2O von den lösl. Salzen befreit. Die zurückbleibende Masse enthält neben Fe_2O_3 S und Berlinerblau bezw. die erwähnte NH_3-Doppelverbindung; durch Behandlung mit einem Alkali würde zwar das Berlinerblau zersetzt, zugleich aber auch S gelöst werden. Man hat deshalb die mit H_2O ausgelaugte Masse erst durch Extraktion mit CS_2 vom S befreit und dann weiter auf Ferrocyanverbindungen verarbeitet, oder man hat die Menge des zur Aufschliessung nöthigen Alkalis oder der alkalischen Erde so gering bemessen, dass sie nur gerade zur Umsetzung des Berlinerblaus ausreichte. Dadurch sollen fast keine S-Verbindungen in Lsg. gehen. Von der Zersetzung mit Alkali musste man des hohen Preises wegen ganz absehen und statt dessen Kalk verwenden. Beim Kochen der Gasrückstände mit Kalkmilch bleibt aber ein grosser Theil des CN in unlösl. Form zurück. Kunheim und Zimmermann (D.R.P. Nr. 26884) wollen eine vollständige Aufschliessung erzielen, indem sie die Massen nach dem Auslaugen mit H_2O im luftrockenen Zustande mit trockenem, pulverförmigem Aetzkalk innig mischen. Der Kalk löscht sich durch das in den Massen enthaltene H_2O und bei der innigen Mischung soll eine vollständige Aufschliessung mit der theoretischen Kalkmenge erreicht werden. Esop will das Berlinerblau durch Kochen mit Kalk und Natriumsulfat vollständig in Lsg. bringen, er nimmt die Operation im Vakuum vor und scheint besonderen Werth auf die Einhaltung einer bestimmten T. zu legen. Die erhaltenen Laugen können direkt nur auf Ferrocyannatrium verarbeitet werden. Zur Darstellung des K-Salzes muss man Eisencyanür fällen und dieses in Ferrocyankalium verwandeln.

Kunheim und Zimmermann geben zwei Wege an zur weiteren Verarbeitung der mit Kalk gemischten Masse.

1. Das Gemisch wird in geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Apparaten auf 40 bis 100° erh. und dadurch das in der Masse gebliebene NH_3 abdest. Die Masse wird dann mit H_2O methodisch ausgelaugt und dadurch eine verhältnissmässig starke Lauge von Ferrocyancalcium erhalten.

2. Man unterwirft das Gemisch direkt einer methodischen Auslaugung mittelst H_2O, die erhaltene stark alkalische Lauge wird mit Säure sorgfältig neutralisirt und dann aufgekocht. Dadurch scheidet sich Ferrocyancalciumammonium $Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6$ aus, welches durch Behandlung mit Kalk in geschlossenen Gefässen von NH_3 befreit und in reines Ferrocyancalcium verwandelt wird. Durch Umsetzen mit

Pottasche könnte man aus den auf die eine oder andere Art erhaltenen Laugen Ferrocyankalium herstellen; man kann aber die Hälfte der Pottasche durch das viel billigere KCl ersetzen und gleichzeitig noch eine Reinigung der Laugen erzielen dadurch, dass man zunächst das Doppelsalz Ferrocyancalciumkalium $CaK_2Fe(CN)_6$ herstellt. Zu dem Zweck werden die Ferrocyancalciumlaugen zunächst eingedampft und dann entweder warm oder auch in der Kälte mit der berechneten Menge KCl versetzt: $Ca_2Fe(CN)_6 + 2KCl = CaK_2Fe(CN)_6 + CaCl_2$. Das ausgeschiedene Doppelsalz wird abfiltr. und von der Mutterlauge durch Auswaschen befreit. Durch Kochen mit einer Lsg. von Kaliumkarbonat wird dann das Doppelsalz in Blutlaugensalz übergeführt.

Prüfung. Zur Bestimmung des Ferrocyankaliums titrirt man nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 mit Permanganat, welches die frei gemachte Ferrocyanwasserstoffsäure in Ferricyanwasserstoffsäure verwandelt. Die Titration ist vollendet, wenn sich die Flüss. röthlichgelb färbt oder ein Tropfen der Flüss. eine Lsg. von Fe_2Cl_6 nicht mehr blau färbt.

Das Rohsalz (die Rohlauge) enthält neben Ferrocyankalium noch andere Substanzen, welche Permanganat reduziren. Man säuert deshalb mit H_2SO_4 an, versetzt mit Permanganat, bis sich die rothe Farbe einige Minuten hält, setzt nach 1/2 Stunde NaOH hinzu, erh. zum Sieden und fügt Lsg. von $FeSO_4$ hinzu, bis der Niederschlag schwarz geworden ist. Dann lässt man erkalten und bestimmt in einem aliquoten Theil des Filtr. nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 das Ferrocyankalium mit Permanganat. Diese Methode beruht darauf, dass das der Rohsalzlsg. zuerst zugesetzte Permanganat alle oxydirbaren Substanzen oxydirt, während später durch $FeSO_4$ in der alkalischen Flüss. nur das Ferricyankalium wieder reduzirt wird.

Eigenschaften. Ferrocyankalium $K_4Fe(CN)_6$; MG. 368; mit 42,4 K, 15,2 Fe, 42,4 CN, bildet citronengelbe, tetragonale Kryst., die 3 Mol. Krystallwasser enthalten (MG. 422; mit 12,8% H_2O), SG. nach Schiff 1,86. Es schmeckt bitterlich süsssalzig, ist nicht giftig, löst sich in 2 Thln. kochendem und 4 Thln. kaltem H_2O, nicht in Alk., durch welchen es aus der wässerigen Lsg. gefällt wird. Die Lsg. scheidet im Sonnenlicht Berliner Blau ab. Es fällt Eisenoxydsalze dunkelblau, verliert bei 100 bis 110° sein Krystallwasser und verwandelt sich in eine weisse Masse. Beim Glühen zersetzt es sich unter Bildung von KCN. Beim Schmelzen an der Luft entsteht cyansaures Kali, beim Schmelzen mit S Rhodankalium, Cl verwandelt es in Ferricyankalium und H_2SO_4 macht in der Kälte Ferrocyanwasserstoff frei und bei Erh. entsteht Cyanwasserstoffsäure (Blausäure).

Spezifisches Gewicht der wässerigen Lsg. bei 15° (Schiff):

$K_4Fe(CN)_6, 3H_2O$ %	$K_4Fe(CN)_6$ %	SG	$K_4Fe(CN)_6, 3H_2O$ %	$K_4Fe(CN)_6$ %	SG.
1	0,872	1,0058	11	9,592	1,0669
2	1,744	1,0116	12	10,464	1,0734
3	2,616	1.0175	13	11.336	1,0800
4	3,488	1,0234	14	12,208	1,0866
5	4,360	1.0295	15	13,080	1,0932
6	5.232	1,0356	16	13,952	1,0999
7	6,104	1,0417	17	14,824	1,1067
8	6,976	1.0579	18	15,696	1,1136
9	7,848	1,4042	19	16,568	1,1205
10	8,720	1,0605	20	17,440	1,1275

Anwendung. Ferrocyankalium dient zur Darstellung von Berliner- und Pariserblau, von KCN und von Ferricyankalium, zur Erzeugung von Blau und Schwarz in der Färberei, zur oberflächlichen Umwandlung des Fe in Stahl und in der Sprengtechnik. Das sogen. weisse Schiesspulver besteht aus gelbem Blutlaugensalz, Kaliumchlorat und Zucker. In der Analyse dient es als Reagens auf Eisenoxydsalze.

Ferricyankalium.

Kaliumeisencyanid, rothes Blutlaugensalz, rothes blausaures Kali.

Ferricyankalium wird hergestellt durch Einleiten von Cl in die etwa 12° Bé. starke Lsg. des gelben Salzes oder durch Ueberleiten von Cl über das trockene Pulver desselben, bis eine Probe der wässerigen Lsg. durch Fe_2Cl_6 nicht mehr blau gefällt, sondern nur braun gefärbt wird: $2K_4Fe(CN)_6 + 2Cl = K_6Fe_2(CN)_{12} + 2KCl$. Aus der konz. 27° Bé. starken Lsg. kryst. beim Erkalten rothes Blutlaugensalz aus, während ein geringer Theil mit dem KCl in der Mutterlauge bleibt. Ein Ueberschuss von Cl muss vermieden werden, da sich sonst unlösl. Berlinergrün ($Fe_3[CN]_8 + 4H_2O$) bildet. Statt des Cl kann man nach Reichardt (J. **1870**. 402) Br anwenden. Nach Skraup (A. **189**. 376) entsteht rothes Blutlaugensalz beim Kochen von überschüssigem Eisenoxydhydrat mit KCN; Böttinger (J. **1859**. 276) erhielt es beim Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit Kali und Bleisuperoxyd; Lunge (W. J. **1881**. 387) empfiehlt die Oxydation mit Bleisuperoxyd unter Einleiten von CO_2: $2K_4Fe(CN)_6 + PbO_2 + 2CO_2 = K_6Fe_2(CN)_{12} + K_2CO_3 + PbCO_3$.

In derselben Weise will Kassner (Ch. Ind. **1890**. 121) das aus seinem Kalkplumbat durch Kochen mit Soda hergestellte Gemisch von Bleisuperoxyd und $CaCO_3$ benutzen. C. Petri (W. J. **1887**. 676; E.P. 7426 von 1886) will durch Elektrolyse des Ferrocyankaliums Ferricyankalium darstellen. Bei allen erwähnten Verfahren bleibt stets in der Lsg. des rothen Blutlaugensalzes noch ein fremdes Salz, sei es KCl, K_3CO_3 oder KOH; diesen Uebelstand vermeidet man nach dem Patent 69014 der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler, wenn man die Oxydation in Gegenwart von Erdalkalisalzen der Ferrocyanwasserstoffsäure oder deren Erdalkalikalidoppelsalz vornimmt, z. B.: $3Ca_2Fe(CN)_6 + 7K_4Fe(CN)_6 + 2KMnO_4 = 5K_6Fe_2(CN)_{12} + 2MnO + 6CaO$. Die geringe Menge des etwa in Lsg. gegangenen Aetzerdalkalis lässt sich leicht durch CO_2 oder H_2SO_4 entfernen.

Prüfung. Zur Bestimmung des Ferricyankaliums versetzt man die Lsg. des Salzes mit KJ und fügt so lange konz. HCl hinzu, als noch eine dunkle Färbung eintritt. Das ausgeschiedene J wird nach Bunsen's Methode mit SO_2 titrirt. $H_6Fe_2(CN)_{12} + HJ = 2H_4Fe(CN)_6 + J$. Um die Rückwirkung des freien J auf Ferrocyankalium zu verhindern, fügt Mohr nach dem Zusatz der HCl Zinkvitriol zur Lsg., wodurch unlösl. Ferrocyanzink abgeschieden wird. In der mit $NaHCO_3$ neutralisirten Lsg. wird das freie J durch Titration mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt.

De Haën kocht die Lsg. von Ferricyankalium mit Bleioxyd und Kalilauge: $K_6Fe_2(CN)_{12} + PbO + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + PbO_2 + H_2O$, filtr. vom Bleisuperoxyd ab und titrirt das Ferrocyankalium mit Permanganat.

Eigenschaften. $K_6Fe_2(CN)_{12}$; MG. 658; mit 35,6 K, 17 Fe, 47,4 CN, kryst. wasserfrei in dunkelrothen Kryst. des rhombischen Systems. Es ist giftig, SG. nach Schiff 1,849. 1 Thl. löst sich nach Wallace

bei	4,4	10	15,6	37,8	100	104,4°	
in	3,03	2,73	2,54	1,70	1,29	1,21	Thln. H_2O
SG. der Lsg.	1,151	1,164	1,178	1,225	1,250	1,265	

Spezifisches Gewicht der wässerigen Lsg. bei 15° nach Schiff (A. Ch. **113**. 200).

Prozentgehalt	Spez. Gewicht	Prozentgehalt	Spez. Gewicht	Prozentgehalt	Spez. Gewicht	Prozentgehalt	Spez. Gewicht	Prozentgehalt	Spez. Gewicht
1	1,0051	7	1,0370	13	1,0712	19	1,1076	25	1,1462
2	1,0103	8	1,0426	14	1,0771	20	1,1139	26	1,1529
3	1,0155	9	1,0482	15	1,0831	21	1,1202	27	1,1596
4	1.0208	10	1,0538	16	1,0891	22	1,1266	28	1,1664
5	1,0261	11	1,0595	17	1,0952	23	1,1331	29	1,1732
6	1,0315	12	1,0653	18	1,1014	24	1.1396	30	1,1802

In Alk. ist es nicht ganz unlösl. Die wässerige Lsg. zersetzt sich am Licht unter Bildung von gelbem Salz. Sie fällt Eisenoxydulsalze dunkelblau und färbt Eisenoxydsalzlsgn. dunkelbraun. Das Ferricyankalium ist bei Gegenwart von Alkali ein kräftiges Oxydationsmittel, es wirkt auf organische Verbindungen ähnlich wie Permanganat ein, nur schwächer.

Anwendung. Das rothe Blutlaugensalz dient zur Darstellung von Berlinerblau; in der Färberei; beim Zeugdruck, um gewisse Farben örtlich zu zerzerstören (als Enlevage) und als Reagens auf Eisenoxydulsalze. In neuester Zeit wird das rothe Blutlaugensalz von C. Moldenhauer (D.R.P. Nr. 66 764) als Zusatz zum KCN bei der Au-Extraktion empfohlen, wodurch erheblich an KCN gespart werden soll.

Cyanalkalien.

Cyankalium wird nach Liebig durch Schmelzen von 8 Thln. wasserfreiem Ferrocyankalium mit 3 Thln. schwach geglühter Pottasche in eisernen, mit Deckel verschlossenen Tiegeln hergestellt. Wenn die Gasentwickelung abgenommen, kommt die Masse in ruhigen Fluss, das abgeschiedene, fein vertheilte Fe setzt sich zu Boden. Ist eine durch Eintauchen mit einem vorher erw. Glasstabe genommene Probe beim Erkalten ganz weiss, so hebt man den Tiegel mit einer Zange vom Feuer, lässt erkalten, bis die Oberfläche der Masse zu erstarren beginnt, und giesst das geschmolzene Salz vorsichtig von dem Bodensatz in einen blank gescheuerten eisernen Kasten.

Nach diesem Verfahren erhält man aus 10 Thln. gelbem Blutlaugensalz ein Gemenge von 8,8 Thln. KCN und 2,2 Thln. KCNO nach: $K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + CO_2 + Fe$. Durch Zusatz von Kohle während des Glühens kann ein Theil des Cyanats zu KCN reduzirt werden. Der Gehalt an KCNO ist indess für die meisten Zwecke nicht störend.

Nach R. Wagner (D. **124**. 446) ersetzt man Pottasche durch Soda, wodurch die Masse leichter schmilzt. Das entstehende Gemenge von KCN und NaCN (Cyansalz) ist wohlfeiler, daher für technische Zwecke vorzuziehen. Der nach dem Abgiessen der geschmolzenen Masse verbleibende Tiegelrückstand besteht aus schwammförmigem metallischen Fe, welches mit KCN (und NaCN) durchdrungen ist. Um ihn zu verwerthen, sticht man die heisse schwarze Masse mit einem eisernen Spatel aus und zieht nach dem Erkalten durch verd. Alk. oder CS_2, der später wieder abdest. wird, die Cyanide aus. Will man aus

dem Liebig'schen Salze reines KCN darstellen, welches sich zur Galvanoplastik besser eignen soll, so behandelt man nach Schwarz (D. **168**. 463) ebenfalls mit CS_2 und erhält aus der Lsg. chemisch reines KCN durch Krystallisation. Neuerdings stellt man reines KCN durch Reduktion des cyanathaltigen Produktes mit metallischem Na her.

Reines KCN erhält man ferner durch Erhitzen von getrocknetem Blutlaugensalz in eisernen Tiegeln bei Luftabschluss, so lange noch N entweicht: $K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + N_2$. Das Kohleneisen setzt sich am Boden des Tiegels ab, während das darüber stehende KCN abgegossen wird. Es wird mit verd. Alk. ausgezogen und das gelöste Salz nach Abdestilliren des Alk. geschmolzen.

Die verschiedenen Vorschläge, Cyanalkalien synthetisch aus dem N der Luft darzustellen (Adler, D.R.P. Nr. 24334. 32334; Joung, E.P. 16046 v. 1886; Brennemann, Z. ang. Ch. **1890**. 173; Lambilly, D.R.P. Nr. 63722), haben bis jetzt wenig praktischen Nutzen gehabt. Nach Adler werden N-haltige Feuergase durch wagerechte Fe-Rohre, in denen das in Cyanid überzuführende Material (welches?) liegt, geleitet. Joung will die N-haltigen Gase über kohlehaltigen gebrannten Dolomit leiten. Lambilly leitet zur Darstellung von KCN und NH_3 aus Luft-N und Leuchtgas die Luft zur Anreicherung an N über glühendes Cu, dann über das hierdurch entstandene CuO Leuchtgas, um demselben den H zu entziehen. In einem Cylinder wird ferner ein Gemisch der Karbonate von K, Na oder Ba mit Kohle und Kalk erh., bis die Entwickelung von CO aufhört, und dann ein Gasgemisch aus gleichen Theilen N und H-armem Leuchtgas bei Weissglut über die Masse geleitet. Es bildet sich das Cyanid des betreffenden Alkalis oder Erdalkalis. Um daraus NH_3 zu gewinnen, genügt es, die Masse mit der theoretischen Menge H_2O zu tränken und in einem Destillationsapparat zu erhitzen ($KCN + 2H_2O = CHKO_2 + NH_3$). Nach W. Hempel (B. **1890**. 3388) wird die CN-Bildung aus C und N in Gegenwart von Baryt oder Pottasche durch zunehmenden Druck wesentlich begünstigt.

Nach Siepermann, Grüneberg und Flemming (Z. ang. Ch. **1890**. 310; D.R.P. Nr. 51562) werden zur Darstellung von Cyaniden stehende Retorten mit einem Gemenge von grobem Holzkohlenklein und kohlensaurem Alkali beschickt und das untere Ende des Gaszuführungsrohres an die Stelle geschoben, an der die Hellrothglut in Dunkelrothglut übergegangen ist. Darauf wird ein gleichmässiger Strom von NH_3 durch das Rohr eingeleitet und die Reaktionsmasse langsam in den unteren Sammelbehälter abgelassen. Die Beschickung wird zuvor in einer sich drehenden Trommel getrocknet, deren Erwärmung zweckmässig durch die abziehenden Heizgase erfolgt. Die Schmelze wird systematisch ausgelaugt, bis die Lauge etwa 1,4 SG. zeigt, und darauf mit K_2CO_3 versetzt. Bei gewöhnlicher T. der Lauge scheidet sich sofort, bei höherer T. derselben beim Erkalten der grösste Theil des KCN aus, welches durch Abschleudern und Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Nach vorstehender bewährter Methode wird in neuerer Zeit in der Fabrik von Vorster und Grüneberg KCN dargestellt.

Cyanalkalien aus Rhodanverbindungen werden nach Playfair in Anlehnung an das Verfahren von Tscherniak und Günzburg (D.R.P. Nr. 3199) dargestellt, indem das nach letzterer Methode erhaltene Rhodanalkali mit Zn oder Pb zusammengeschmolzen wird (Soc.

Ch. Ind. **1892.** 14). Das Zn wird mit etwas Kohlenpulver in einem aus Graphit hergestellten, wannenartigen Behälter geschmolzen, NaCNS zugegeben und umgerührt. Die flüss. Masse wird unter Aufglühen plötzlich dick. Das Gefäss wird geschlossen und der Abkühlung überlassen. Das Auslaugen der Schmelze erfolgt systematisch in einer Reihe von Gefässen, die den Rohsodakästen ähnlich sind; das rohe Cyanid wird bei jedem Laugen aufgerührt und nach erfolgtem Absetzen die klare Lsg. von einem Behälter in den anderen gepumpt. Man erhält so eine Lsg. von 35° Tw. mit 24 g NaCN in 100 ccm, während das letzte Waschwasser unter 0,4 % NaCN enthält. Etwa vorhandenes Schwefelnatrium wird durch Bleicyanid ausgefällt. Durch Verdampfen im Vakuum erhält man ein Cyannatrium von folgender Zusammensetzung:

	%		%
NaCN	54,7	NaCNS	4,3
NaCNO	9,45	Na_2CO_3	1,65
$Zn(CN)_2 . 2NaCN$	3,9	H_2O	26.

Aus Rübenmelasse erhaltenes rohes Trimethylamin wird nach Ortlieb und Müller von der Société anonyme de Croix (J. **1884.** 473) mit gutem Erfolge auf Cyanide und Ferrocyanide verarbeitet. Das rohe Trimethylamin wird in kleinen Siederöhren verdampft; die Dämpfe werden durch rothglühende Retorten geleitet, wo sie in Blausäure, Cyanammonium und Kohlenwasserstoffe zerlegt werden. Dieses Gasgemisch geht durch eine Vorlage zu Absorptionsgefässen, deren erste Reihe verd. H_2SO_4 enthält. Die Blausäure gelangt mit den brennbaren Gasen in eine zweite Reihe von Behältern, in denen sie durch eine Lsg. von kaustischen Alkalien oder durch Kalkmilch gebunden wird und konz. Lsgn. der Cyanide bildet, während die brennbaren Gase in einem Gasometer gesammelt und zu Beleuchtungszwecken benutzt werden. — Um Ferrocyanverbindungen zu gewinnen, wird dem Alkalibade eine bestimmte Menge von reinem Eisenoxydulhydrate beigemischt, welches durch Fällen von Eisenchlorür mit Kalkmilch erhalten wird. Der Niederschlag wird in Filterpressen von der Flüss. befreit und gewaschen, worauf die Presskuchen vor Luftzutritt geschützt bis zum Verbrauche aufbewahrt bleiben.

Ueber die Bildung resp. Gewinnung von CN-Verbindungen aus Leuchtgas, Hochofengasen etc. vergleiche Knublauch (D.R.P. Nr. 41930). W. Leybold (Journ. f. Gasbel. **1890.** 336, 427), Dickson (D.R.P. Nr. 50131), L. Bell (Soc. Ch. Ind. **1890.** 691) etc.

Prüfung. Nach Liebig (A. Ch. **77.** 102) durch Titration in alkalischer Lsg. mit Silbernitrat.

Eigenschaften. KCN; MG. 65; mit 60 K und 40 CN, ist nach dem Schmelzen und Erstarren weiss, undurchsichtig, SG. 1,52, schmeckt scharf alkalisch, bittermandelartig, reagirt alkalisch, ist lösl. in H_2O, schwerlösl. in starkem, kaltem Alk. In wässeriger Lsg. oder in Berührung mit feuchter Luft findet leicht Zersetzung statt, indem durch die CO_2 Blausäure in Freiheit gesetzt wird, nach welcher das Salz riecht. Beim Erwärmen der Lsg. zersetzt sie sich: $KCN + 2H_2O = NH_3 + CHKO_2$. Enthält die Lsg. Cyanat, so zersetzt sich auch dieses beim Erwärmen: $2KCNO + 3H_2O = K_2CO_3 + CO_2 + 2NH_3$.

NaCN; MG. 49; mit 47 Na und 53 CN, ist dem KCN sehr ähnlich.

Die Cyanalkalien geben beim Erhitzen an der Luft oder mit Metalloxyden Cyanate. Erh. man sie mit S-Metallen, so entstehen Rhodanverbindungen und das

Metall wird regulinisch abgeschieden. Mit den Cyaniden der Schwermetalle bilden sie llösl., krystallisirbare Doppelsalze. Sie sind überaus heftig wirkende Gifte.

Anwendung. In der Galvanoplastik, zur Gewinnung des Au (W. J. **1892**. 241; **1893**. 336). In neuerer Zeit ist das billigere NaCN vielfach an die Stelle des KCN getreten.

Deutsche Ein- und Ausfuhr in Tonnen.

Jahr	Cyankalium		Cyannatrium		Blutlaugensalz		Berlinerblau	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1888	1	45	—	—	68	586	43	567
1889	2	87	—	76	18	385	42	448
1890	1	74	—	80	12	306	102	544
1891	—	41	2	91	8	437	195	521
1892	—	164	9	147	63	573	274	525

Rhodansalze.

Vorkommen. Der Harn von Menschen, Pferden, Hunden, Rindern u. s. w. enthält konstant kleine Mengen Rhodan; ebenso findet es sich im Speichel.

Gewinnung. Rhodanmetalle entstehen durch einfache Addition von S an CN-Metalle. KCN nimmt sowohl beim Schmelzen als auch in kochender wässeriger Lsg. direkt S auf und geht in Rhodankalium über. In derselben Weise entsteht Rhodanammonium aus Blausäure und Ammoniumpolysulfid, wobei Schwefelammonium nur als Lösungsmittel für den S dient: $CNH + (NH_4)_2S_2 = NH_4CNS + NH_4HS$.

Zeise fand, dass beim Erhitzen von CS_2 mit alkoholischem NH_3 ebenfalls Rhodanammonium entsteht: $CS_2 + 4NH_3 = NH_4CNS + (NH_4)_2S$.

Für die technische Darstellung ist diese Reaktion von Tscherniak und Günzburg nutzbar gemacht worden; bei Weitem die grösste Menge von Rhodansalzen ist aber immer als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Gasreinigungsmasse gewonnen worden.

1. Synthetische Darstellung. Nach dem Verfahren von Tscherniak und Günzburg (D. **245** 214; D.R.P. Nr. 3199, 7079, 16005) werden CS_2 und NH_3-Flüss. vom SG. 0,910 in dem der Reaktionsgleichung entsprechenden Verhältniss in eisernen Autoklaven, die mit einem Dampfmantel versehen sind, erh. Die Autoklaven sind mit einem Rührwerk versehen, welches eine gute Durchmischung beider Flüss. bewirkt. Man erh. auf 120 bis 130°, stellt den Dampf ab, rührt aber noch so lange weiter, bis der Druck auf 15 Atm. gestiegen ist; es ist dann eine fast vollständige Umsetzung erfolgt im Sinne der Gleichung: $CS_2 + 2NH_3 = NH_2CSSNH_4$, d. h. es ist das NH_4-Salz der Dithiokarbaminsäure entstanden. Mit Hülfe des auf der Flüss. lastenden Drucks wird dieselbe in ein Destillationsgefäss gedrückt und hier auf 105 bis 110° erh.; dabei erfolgt die vollständige Zersetzung des Salzes in Rhodanammonium und H_2S nach: $NH_2CSSNH_4 = NH_4CNS + H_2S$.

Nicht zur Wirkung gekommener CS_2 und NH_3 entweichen neben H_2S; sie werden durch einen Thurm, über den H_2O rieselt, geleitet, und dadurch CS_2 und eine Lsg. von Schwefelammonium gewonnen, die

für die nächste Operation mit in die Autoklaven gefüllt wird; der H_2S wird in einem Gasometer aufgefangen und nutzbar gemacht. Das Verfahren, das schon 1861 von Gélis in ähnlicher Weise angegeben wurde (Zusammenbringen von CS_2 mit Schwefelammonium), soll verhältnissmässig glatt verlaufen; Schwierigkeiten machte die Beschaffung eines geeigneten Materials für das Destillationsgefäss. Während die eisernen Autoklaven fast gar nicht angegriffen werden, war Fe für das Destillationsgefäss nicht zu verwenden. Die Compagnie des Cyanures in Paris hat schliesslich dafür Gefässe aus Al angewendet. Nach Hood & Salomon (D.R.P. Nr. 72644) setzt man dem Gemisch von CS_2 und NH_3 MnO_2 und gelöschten Kalk hinzu, wodurch eine erhöhte Ausbeute erzielt werden soll. Die Zersetzung erfolgt nach: $2CS_2 + 2NH_3 + MnO_2 + CaO = Ca(CNS)_2 + MnS + S + 3H_2O$.

2. Darstellung von Rhodansalzen aus Gasreinigungsmassen (Esop, Ch. Ind. **1892.** 6; über die Zusammensetzung der Gasreinigungsmassen siehe S. 550). Bei der trockenen Dest. der Steinkohle bildet sich neben dem Leuchtgas H_2S, NH_3 und CN. Aus diesen bildet sich Rhodanammonium sowohl in dem Gaswasser als in dem als Reinigungsmasse dienenden Raseneisenerz. Die Gewinnung des Rhodans aus dem Gaswasser ist nicht lohnend, weil seine Menge im Verhältniss zu der zu verarbeitenden Flüssigkeitsmenge eine zu geringe ist, dagegen wird das in der Gasreinigungsmasse enthaltene Rhodan als Rohmaterial für die Darstellung der technisch wichtigen Rhodansalze benutzt.

Die Gasreinigungsmasse wird mit H_2O systematisch ausgezogen, um bei möglichst vollständiger Extraktion möglichst konz. Lsgn. zu erhalten. Die hellgelben Laugen haben ein durchschnittliches SG. von 1,070 bis 1,085; sie enthalten neben NH_4CNS noch $(NH_4)_2SO_4$ und manchmal auch NH_4Cl und werden durch Eindampfen auf 22 bis 24° Bé. und Krystallisation von diesen Salzen getrennt; durch weiteres Eindampfen erhält man dann ein Rohsalz von 80 bis 90% NH_4CNS. Dünnere, sowie durch andere Salze stark verunreinigte Laugen werden mit Kupfervitriol ausgefällt. Dadurch wird das Rhodan quantitativ ausgeschieden und es werden die bei der Konzentration der Laugen stets eintretenden Zersetzungen des Rhodans vermieden.

Kupferrhodanür $Cu_2(CNS)_2$ bildet sich als unlösl. Niederschlag bei der Behandlung der rohen Rhodanlaugen mit Kupfervitriol und SO_2: $2NH_4CNS + 2CuSO_4 + SO_2 + H_2O = Cu_2(CNS)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4$; man kann auch Eisenvitriol als Reduktionsmittel statt der SO_2 verwenden, in Rücksicht auf die weitere Verarbeitung der Mutterlaugen auf $(NH_4)_2SO_4$ benutzt man aber besser SO_2. Der Niederschlag, dem meist Gyps, vom Kalkgehalt der rohen Rhodanlaugen herrührend, beigemengt ist, wird dekantirt und durch mehrmaliges Auswaschen mit H_2O von den fremden Salzen befreit. Das Kupferrhodanür dient nur als Durchgangsprodukt für die Darstellung anderer Rhodansalze; es wird sowohl durch die in H_2O lösl. Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden, als auch durch die Hydrate derselben zersetzt. Da indessen die letztere Umsetzung nicht nur theurer, sondern auch unvollkommener ist, so wird stets die erstere gewählt. Das dabei durch Wechselzersetzung entstehende Kupfersulfür wird abgepresst und getrocknet und lässt sich dann im Kiesofen der H_2SO_4-Fabriken sehr rasch abrösten. Durch

Auflösen des zurückbleibenden CuO in H_2SO_4 erhält man das zur Ausfällung nöthige Kupfersulfat zurück.

R h o d a n b a r y u m $Ba(CNS)_2$ wird durch Dest. von Rhodanammoniumlaugen mit Aetzbaryt oder Schwefelbaryum gewonnen. Bei 80 bis 90° und einem Druck von 0,2 bis 0,4 Atm. geht die Umsetzung beim Einleiten von Dampf sehr glatt vor sich. Um Zersetzungen zu vermeiden, muss das NH_3 möglichst rasch abgetrieben werden. Rhodanbaryum wird auch aus Kupferrhodanür dargestellt, da sich aber letzteres nur mit einem Ueberschuss von Schwefelbaryum vollkommen zersetzen lässt, welcher bei der weiteren Verarbeitung hinderlich ist, theilt man die Operation in zwei Theile. Man behandelt zunächst Kupferrhodanür mit einer ungenügenden Menge etwa 15° Bé. starker Schwefelbaryumlauge in der Kochhitze. Die klare Lauge wird abgezogen und in geeigneten Gefässen auf 57 bis 60° Bé. eingedampft und dann zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle haben die Zusammensetzung $Ba(CNS)_2 + 2H_2O$. Das zurückgebliebene Gemisch von Kupfersulfür mit etwas Kupferrhodanür wird durch Kochen mit einem Ueberschuss von Schwefelbaryumlauge vollständig in Kupfersulfür verwandelt; die erhaltene Lauge dient zum Ansetzen einer neuen Operation. Bei der Konzentration der Laugen selbst bei T. von nur 90 bis 100° treten Zersetzungen ein, die durch die Eindampfung im Vakuum vermieden werden können. Die Schwierigkeit der Beschaffung eines widerstandsfähigen Materials für die Gefässe tritt auch hier wieder hervor. Fe und Cu werden sehr stark angegriffen. Ni und Pb sind etwas widerstandsfähiger, werden aber von Sn und Al übertroffen; am zweckmässigsten sind emaillirte Gefässe.

R h o d a n c a l c i u m $Ca(CNS)_2 + 3H_2O$. Durch Dest. von Rhodanammoniumlaugen mittelst Kalkhydrat hergestellte Laugen werden auf 45° Bé. eingedampft. Beim Erkalten kryst. Rhodancalcium.

R h o d a n a m m o n i u m NH_4CNS wird aus dem Rohsalz durch Umkrystallisiren erhalten, reiner aber, indem man das im Rohsalz enthaltene Sulfat durch Umsetzung mit Rhodanbaryum ausfällt: $Ba(CNS)_2 + (NH_4)_2SO_4 = 2NH_4SCN + BaSO_4$. Der Niederschlag wird abgepresst; die eingedampfte Lauge liefert stark gestreifte blätterige Kryst. von Rhodanammonium NH_4SCN.

R h o d a n k a l i u m KCNS wird erhalten durch Umsetzung der Lsgn. der Ba- oder Ca-Salze mit K_2SO_4 oder K_2CO_3 oder auch durch Zersetzung des Kupferrhodanürs mit Kaliumsulfid oder endlich durch Dest. von Rhodanammoniumlauge mit Kalilauge, Pottasche oder Kaliumsulfid. Die erhaltenen 15 bis 20° Bé. starken Laugen werden auf 45° Bé. eingedampft. Nach dem Erkalten kryst. Rhodankalium wasserfrei aus.

R h o d a n a l u m i n i u m. Zur Darstellung fällt man entweder 44° Bé. starke Rhodanbaryumlaugen oder 36° Bé. starke Rhodancalciumlaugen mit einer 28 bis 30° starken Lsg. von Thonerdesulfat. Die vom $BaSO_4$ bezw. $CaSO_4$ durch Abpressen befreite Lsg. von 19 bis 20° Bé. kommt direkt in den Handel. Das verwendete Thonerdesulfat

muss absolut Fe-frei sein, ebenso muss beim Pressen jeder Kontakt mit Fe vermieden werden, da sich die Lsg., welche stets freie Rhodanwasserstoffsäure (von der freien H_2SO_4 des Thonerdesulfats herrührend) enthält, sonst blutroth färbt. Liechti und Suida haben durch Auflösen von Thonerdehydrat in Rhodanaluminium oder durch theilweises Abstumpfen der Lsg. mit einem Alkali ein basisches Rhodanaluminium hergestellt und sind dabei bis zu einer Verbindung $Al_2(CNS)_2(OH)_4$ gelangt. Hauff in Feuerbach hat auf dieselbe Weise eine Verbindung $Al_6(CNS)_2(OH)_{16}$ hergestellt, die sich trocken machen lässt und sich unverändert wieder in H_2O löst.

S. Marasse (D.R.P. Nr. 28137) will das in der Gasreinigungsmasse enthaltene Ferrocyan in Rhodan verwandeln. Zu dem Zwecke erh. er die von den lösl. NH_4-Salzen befreiten Massen mit Kalk und H_2O in geschlossenen Gefässen über 100°. Dabei bilden sich zunächst Ferrocyancalcium und Calciumsulfid, die sich dann in Rhodancalcium und Schwefeleisen umsetzen.

Prüfung. Rhodansalze werden entweder nach der Volhard'schen Methode durch direkte Titration mit Ag-Lsg. bestimmt, oder man fällt, wo diese nicht möglich ist, zunächst das Rhodan als Kupferrhodanür, wäscht dasselbe aus, zersetzt es mit überschüssiger freier Natronlauge und titrirt die erhaltene Lsg. mit Ag-Lsg.

Eigenschaften. Die Rhodansalze sind grösstentheils in H_2O llösl., die meisten lösen sich auch in Alk. Die in H_2O lösl. Salze ziehen begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliessen. Durch ihre Unlöslichkeit sind ausgezeichnet die Rhodanide von Ag, Cu, Hg, während Rhodanblei nur schwer lösl. ist. In den wässerigen Lsgn. der Rhodansalze, sowie in denen der freien Säure erzeugen Eisenoxydsalze eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Chloralkalien nicht verschwindet.

Anwendung. Rhodansalze werden in grossen Mengen als Beizen in der Färberei und Druckerei angewendet. Im Jahre 1877 war der Bedarf noch so gering, dass der Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen einen Preis aussetzte für die Auffindung einer technisch durchführbaren, möglichst einfachen Methode, aus dem Rhodanammonium mittelst Kaliverbindungen KCN bezw. Ferrocyankalium herzustellen. 1884 schon muss der Bedarf an Rhodansalzen so gestiegen sein, dass das Patent von Marasse (das inzwischen verfallen ist) einen Zweck haben konnte. Rhodanquecksilber ist eine Zeit lang für eine Kinderspielerei, die sogen. Pharaoschlange, hergestellt worden. Versuche, das Rhodanblei für Zündrequisiten zu verwenden, sind wohl an der Giftigkeit der beim Erhitzen entwickelten Gase gescheitert. Rhodanammonium wird in der Photographie verwendet und soll neuerdings als Mittel gegen eine Zuckerrübenkrankheit benutzt werden.

v. Helmolt.

Das Bor und seine Verbindungen.

Vorkommen und Geschichtliches. Das Bor findet sich in der Natur nur in Verbindungen, namentlich in Form von Borsäure und Boraten, in fester Form isolirt oder mit anderen Mineralien gemischt, oder in Auflösung in heissen Quellen und im Meerwasser.

Seit geschichtlich nicht feststellbarer Zeit strömen aus Erdspalten in Toskana kochendes H_2O, Wasserdampf und heisse Gase aus (K. Kurtz, Hofmann's Ber. **1875**. 343). Diese Dämpfe (soffioni) enthalten kleine Mengen Borsäure, und bilden, wenn sie am tiefsten Punkte einer Bodensenkung ausströmen, durch Kondensation kleine Sümpfe (lagoni, fumacchi, fumarole, mofetti), deren Wässer einige Prozente Borsäure enthalten.

Solche Maremmen finden sich in den Provinzen Pisa und Grosseto, namentlich bei Larderello, Sasso bei Siena, Serrazzano, Lustignano, Lago zolforeo, Monterotondo, Travale in dem Landstriche zwischen Volterra und Massa marittima.

Höffer und Mascagni wiesen zuerst 1776 die Borsäure in den Soffioni nach. Seit 1818 wurden künstliche Lagunen angelegt, um die Borsäure der Soffioni fabrikmässig zu gewinnen. Seit 1854 stellte Durval durch Bohrlöcher künstliche Soffioni her.

Freie Borsäure, deren Verflüchtigung durch Wasserdampf vermittelt wird, entweicht auch aus einigen Vulkanen und setzt sich an dem Gestein der Kratermündung ab. Erhebliche Mengen davon finden sich als Sassolin, H_3BO_3 neben S und Salmiak, z. B. im Krater der Insel Volcano, geringere Mengen im Krater des Vesuv u. a. Auf der Insel Volcano wird die Borsäure technisch gewonnen (F. Tiemann, Hofmann's Ber. **1875**. 324).

Von den Boraten ist das wichtigste das Natriumbiborat oder der Borax, $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$, welcher unter dem Namen „Tinkal" lange vor der Entwickelung der toskanischen Borsäureindustrie in den Handel kam.

In den Schneegebirgen von Indien, China, Persien und auf Ceylon sind Boraxseen vorhanden, aus deren Wasser durch freiwillige Verdunstung durch die Sonnenwärme Borax herauskryst. Früher lieferte namentlich ein See in der Nähe von Teschu-Lumbu in Gross-Tibet grosse Mengen Borax, welcher unter dem Namen Tinkana, Swaga oder Pounxa in Europa eingeführt wurde.

Das Wasser des Urumiahsees in Persien enthält nach Abich 0,5 % Borax (Daubrée, Rapports du Jury international de l'exposition universelle de 1867 à Paris 5. 226). In Europa ist Borax auch in Siebenbürgen gefunden worden.

In neuerer Zeit kommt Borax hauptsächlich aus Amerika in den Handel. Veatch und Trask beobachteten 1854, dass das Wasser gewisser Thermen Kaliforniens, namentlich der Red-Bluff-Quelle, beim Verdampfen Kryst. hinterliess, welche sich später als Borax herausstellten. Veatch (Soc. Ch. Ind. **1892**. 787) oder ein Jäger (Tiemann, Hofmann's Ber. **1875**. 327) entdeckte 1856 am Ufer des Clear Lake in einer weissen, staubigen Erde, dem eingetrockneten Schlamm des Sees, eingebettet, schöne Kryst., welche als Borax erkannt wurden.

Der Clear Lake, welcher später auch Borax Lake genannt wurde, liegt auf einer kleinen Halbinsel Kaliforniens nördlich von San Francisco im Napathale. Er ist der mit Wasser angefüllte Krater eines erloschenen Vulkans, im Mittel 4000 Fuss lang und 1800 Fuss breit, und trocknet zu Zeiten fast vollständig aus (A. Camp-

bell, Ch. N. **1870**. 90; D. **196**. 584). Der See bedeckt im Sommer etwa 50 Acres bei einer mittleren Tiefe von nur 1 Fuss; im Winter dagegen bis zu 200 Acres.

Das Wasser des Boraxsees hat nach Moore 1870 ein SG. von 1,027 und enthält in 1 Liter 35,23 g feste Bestandtheile, darunter 3,96 g Borax. 1874 ist der See von A. Robottom näher beschrieben worden (Z. ang. Ch. **1892**. 244).

Der Mono- und der Owens-See in Kalifornien enthalten neben vieler Soda auch Borax gelöst (Rothwell, The Mineral Ind. New York **1893**. 421).

Im südlichen Kalifornien ist Borax bei San Diego gefunden worden (Soc. Ch. Ind. **1889**. 855).

In Nevada ist Borax in vielen heissen Quellen und Sümpfen entdeckt worden: 1860 durch Veatch, welcher in dem Wasser des Hachinhama-Sees Borax und Natriumkarbonat entdeckte; seitdem durch Troup in einem Sumpfe bei Columbus, durch Smith im Teel-Sumpf. Auch der Pyramid Lake im Humboldt-Distrikt ist hier zu nennen.

In West-Canada enthalten die Quellen von Chambly, St. Ours. Borax gelöst.

Borax findet sich auch mit anderen Boraten gemischt in Südamerika an den höher gelegenen Rändern der Salpeterregion bei Maricunga und Pedernal in Chile, bei Viquintizoa und Escapa in Peru und bei Ascotan in Argentinien. doch ist hier schon der Boronatrocalcit vorherrschend.

Das nächst dem Borax wichtigste Bormineral ist der Boronatrocalcit, welchem in reinem Zustande nach Rammelsberg die Formel $Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18H_2O$ zukommt. Grosse Lager dieses Minerals befinden sich in Chile in unmittelbarer Nähe der bekannten Natronsalpeterfelder, gewöhnlich mit Kochsalz gemischt. Das grösste Lager dieser Art findet sich in der Provinz Tarapaca im Norden Chiles auf der Hochebene der Cordilleren in einer Höhe von 3500 bis 4000 m und reicht bis nach Argentinien hinüber. Eine Schilderung der Lagerstätten von Maricunga und Pedernal verdanken wir F. Witting (Ch. Ind. **1883**. 333. Man vergl. auch Z. ang. Ch. **1888**. 483; **1892**. 244).

Der Boronatrocalcit wurde zuerst bei Maricunga abgebaut, wo das Mineral jedoch nur 18 bis 26 % Borsäure neben Gyps enthielt. Später fand man ein kleineres Lager bei Ascotan mit reicherem Mineral (bis 35 % Borsäure), welches hauptsächlich über Rosario von Argentinien verschifft wird (H. Reck, B. H. Z. **1863**. 228; L. Brackebusch, Zeitschr. B. H. S. **1893**. 43).

Boronatrocalcit kommt auch reichlich in Nevada vor, mit Ulexit (Calciumborat) in Sand und Thon eingebettet (Geschichte des Borax in den Vereinigten Staaten. Engineering and Mining Journ. **1892**. 8; **1893**. 54. 247). Eine Schilderung dieser Fundstätten ist auch in Hofmann's Ber. **1875**. 329 enthalten. Ferner bei Windsor auf Clifton in Neuschottland, an der Westküste von Afrika und in Griechenland.

Der Boronatrocalcit kommt selten ganz rein, sondern meistens mit anderen Salzen gemischt vor. namentlich mit Calciumborat oder Borocalcit und verwandten Mineralien. Daher werden diese B-haltigen Salzgemische je nach dem Vorwalten des einen oder anderen Minerals, und auch nach den Fundorten, verschieden benannt: Tiza in Chile, hauptsächlich mit NaCl durchsetzt; Ulexit in Chile und Nevada, mit Calciumborat als vorherrschender Beimischung; Franklandit als reiner Boronatrocalcit, Tinkalcit, Boraxkalk oder kurzweg Borkalk ohne besondere Unterscheidung zwischen den verschiedenen B- und Ca-haltigen Mineralien.

Calciumborate werden in verschiedener Zusammensetzung gefunden: Rhodicit. $CaB_2O_4 + 2H_2O$, in den Küstenstrichen Westafrikas; Pandermit, $Ca_2B_6O_{11} + 4H_2O$, in der Türkei, 1869 durch Demazures in Kleinasien entdeckt, zuerst in Frankreich. dann auch in Deutschland verarbeitet, ziemlich hart; Colemanit, dasselbe Mineral in Nevada und Kalifornien, rein weiss; Hayesin oder Hydroborocalcit. $CaB_4O_7 + 6H_2O$; Priceit mit kleinen Mengen Natron.

Borocalcit, von derselben Zusammensetzung, von Iquique, bildet zarte, schneeweisse Krystallnadeln.

Von den Magnesiumboraten sind zu erwähnen: Boracit, $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$, welcher sich in Gyps und Anhydrit eingewachsen in den Steinsalzlagern von Lüneburg und Seegeberg in Holstein kryst. vorfindet; Stassfurtit, von derselben Zusammensetzung oder $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2 + H_2O$. welcher in Knollen im Stassfurter Steinsalz vorkommt; Pinnoit, $MgB_2O_4 + 3H_2O$, im Kainit von Leopoldshall; Hydroboracit. $CaMgB_6O_{11} + 6H_2O$ in Stassfurt (siehe Stassfurter Industrie und Pfeiffer, Kaliindustrie **1887**. 36).

Ein sehr mächtiges Lager von Magnesiumborat ist 1892 bei Trapezunt entdeckt worden. Das Mineral wird in Frankreich verarbeitet.

Für die Technik ohne Bedeutung, weil nur vereinzelt und in geringer Menge vorkommend, sind der Kaliborit, ferner die Borotitanate: Warwickit oder Enceladit, ein Ferromagnesiumborotitanat, sowie die Borosilicate: Datolith, ein H_2O-haltiges Calciumborosilicat, Botryolith, Danburit, H_2O-freies Calciumborosilicat, Axinit und Turmalin.

Wir lassen hier eine Uebersicht der Bormineralien zum Theil nach F. Fischer mit ihren Gehalten an H_2O-freier Borsäure B_2O_3 folgen:

	Gehalt an B_2O_3 %
Kryst. Borsäure (H_3BO_3), Sassolin	45 bis 56,45
Borax (Tinkal, Tinkana, Swaga, Pounxa)	18 „ 36,64
Boronatrocalcit (Tiza, Tinkalcit, Franklandit, Borkalk)	30 „ 44
Calciumborat (Ulexit, Rhodicit, Pandermit, Colemanit, Hayesin, Hydroborocalcit, Borocalcit, Borkalk)	30 „ 46
Boracit	62,57
Stassfurtit	61,34
Pinnoit	42,68
Hydroboracit	47 bis 50,7
Datolith	18
Botryolith	20,4
Axinit	2 bis 6,6
Turmalin (Schörl)	2 „ 12

Ausführlichste Zusammenstellung der Analysen in Rammelsberg, Mineralchemie **1875**. 211 ff., **1886**. 51.

Ansichten über den Ursprung der in der Natur vorkommenden Borsäure und der Borate. Die borsäurehaltigen Dämpfe, welche in Toskana aus dem Erdinneren entweichen, sind immer von H_2S und NH_3 begleitet. Auf Volcano kommt der Sassolin mit S, Salmiak und Mascagnin (Ammonsulfat) zusammen vor. Am Borax-See in Kalifornien finden sich neben Borax auch reichliche Ablagerungen von S.

Dumas und Payen nahmen im Erdinnern Toskanas und anderer Orte ein Lager von Schwefelbor, B_2S_3, an, welches sich mit Meerwasser zu Borsäure und H_2S umsetze.

R. Wagner, Warrington (1854) und O. Popp (1870) führten das Auftreten von Borsäure und NH_3 in den Soffioni auf die Zersetzung von Borstickstoff (BN) und Titanstickstoff durch Wasserdampf zurück.

P. Bolley nimmt zur Erklärung der Bildung der vulkanischen Borsäure den Salmiak, ebenfalls ein vulkanisches Produkt, zu Hülfe, welcher sich mit Borax (oder anderen Mineralien wie Boracit, Datholith, Axinit und Turmalin) zu Borsäure und NaCl zerlege.

Daubrée weist auf das weit verbreitete Vorkommen der Borsäure im Meerwasser und in Mineralien hin, C. Nöllner auf das Vorkommen von Borsalzen in Steinsalz- und Salpeterlagern, welche, wenn sie von Meerwasser und vulkanischen Dämpfen durchbrochen werden, Borsäure frei geben.

F. Bischof, Guerazzi, Becchi, Meneghini, G. vom Rath, C. Schmidt vertreten die Ansicht, dass das Vorkommen von H_2S und NH_3 in den Soffioni anderen Ursachen zuzuschreiben sei, als das Vorkommen der Borsäuredämpfe.

Bischof, Guerazzi und namentlich Becchi (1862) nehmen an, dass in dem von vulkanischen Dämpfen durchbrochenen Gestein die ursprünglich darin vorhandenen Magnesium- und Calciumborate unter dem Einflusse des Wasserdampfes, der CO_2 und des Salmiaks zersetzt werden. Becchi hat dabei eine Schicht Hayesin (Calciumborat) und eine Kette borsäurehaltigen Serpentins im Sinne, welche der Soffionenregion in Toskana parallel läuft. C. Schmidt hat in diesen Serpentinen und Kalkgesteinen thatsächlich Borsäure nachgewiesen. Erh. man diesen Serpentin mit H_2O, welcher CO_2 enthält, auf 300°, und leitet die Dämpfe in H_2O, so bemerkt man dieselbe Erscheinung wie bei den Soffionen.

Das gleichzeitige Auftreten von NH_3 erklärt Becchi durch Zersetzung N-haltiger organischer Substanzen, welche in reichlicher Menge in den Gebirgen Toskanas vorkommen; oder durch die Schönbein'sche Reaktion, nach welcher sich aus einer heftig aus einer Oeffnung ausströmenden Luft und Wasserdampf Ammoniumnitrit bildet, welches durch H_2S-Gas in Ammonsulfat und N übergeführt wird.

Das Auftreten von H_2S erklärt sich leicht durch Reduktion von S-Metallen (z. B. Schwefelkies, mit welchem die toskanischen Gebirge durchsetzt sind) durch vulkanischen Wasserdampf, oder von Sulfaten nach vorgängiger Reduktion durch organische Substanzen oder CO.

Da NH_3 und H_2S gleichzeitig durch die Soffioni ausgestossen werden, so erklärt sich ihr Gehalt an Einfachschwefelammonium, welches L. Meyer 1871 zuerst darin nachgewiesen, und welches auch K. Kurtz (Hofmann's Ber. **1875**. 345) beobachtet hat.

Ph. Schwarzenberg hält es für wahrscheinlich, dass in Toskana Steinsalzlager durch vulkanische Thätigkeit in glühendem Zustande erhalten werden, dass das Meerwasser in dieselben eindringe und die vorhandenen Borate zersetze, derart, dass mit den Wasserdämpfen Borsäure an die Erdoberfläche geführt werde.

L. Dieulafait (1878) meint, dass heisse vulkanische Wasserdämpfe das in der Tertiärformation vorhandene Chlormagnesium unter Bildung von HCl zersetze; dass die letztere ihrerseits die Borate zersetze, und dass die freie Borsäure mit dem Wasserdampf an die Erdoberfläche gelange.

Bauer (Z. ang. Ch. **1891**. 627) nimmt eine Bildung von H_2SO_4 an durch Oxydation von S oder Kiesen durch Luft und Wasserdampf. Durch Einwirkung derselben auf Karbonate, Chloride und Borate können dann die oben beschriebenen Reaktionen eintreten.

Da Borsäure auf sehr verschiedene Weise entstehen kann, so ist es nicht nöthig, sich für irgend eine der hier aufgeführten Ansichten zu entscheiden, und alle übrigen für falsch zu halten. Viele der hier geschilderten Vorgänge können gleichzeitig neben einander oder zeitlich getrennt stattfinden, und doch dasselbe Bild hervorbringen, welches wir in den Soffioni vor uns sehen.

Die Literatur über diesen Gegenstand findet sich in F. Tiemann (Hofmann's Ber. **1875**. 340) und K. Kurtz (l. c. 346). Annali di agricoltura **1890**. 118.

In Betreff des Vorkommens von B-Mineralien in Steinsalz- oder Salpeterlagern sei daran erinnert, dass beim Eindampfen der Lsgn. von Salzgemischen die einzelnen Salze sich keineswegs in der Reihenfolge ihrer Löslichkeit in H_2O abscheiden, sondern dass häufig ein schwerlösl. Salz in der konz. Lsg. zerfliesslicher Salze in Lsg. gehalten wird. C. Nöllner führt einige Beispiele dafür an (Hofmann's Ber. **1875**. 341).

Borsäure.

Die Borsäureindustrie Toskana's ist durch Karl Kurtz (Hofmann's Ber. **1875**. 343 und in den Annali di agricoltura **1890**. 118) beschrieben. Die Soffioni enthalten kondensirbare Dämpfe und staubige Bestandtheile und einen nicht kondensirbaren Gasrest. Die ersteren bestehen nach Payen aus Wasserdampf, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, Eisenchlorür, HCl, organischen Stoffen, einem ätherischen Oele von Fischgeruch, Thon, Sand und einer kleinen Menge Borsäure. Die Menge der letzteren bestimmte C. Schmidt zu 0,1%. Der durch H_2O nicht verdichtete Gasrest einer solchen Fumarole enthielt nach Payen:

	Vol.-%		Vol.-%
CO_2	57,3	O	6,57
N	34,8	H_2S	1,33

Die T. der Soffioni schwankt zwischen 90 und 120° und ist gewöhnlich etwa 100°.

Viele dieser Dampfquellen münden an den tiefsten Punkten von Thälern oder kleineren Bodensenkungen; das durch Abkühlung daraus niedergeschlagene H_2O bildet einen Sumpf, in welchem sich die in den Fumarolen enthaltenen verdichtbaren Stoffe ansammeln. Der Boden dieser natürlichen Fumarolen ist aus Schlamm gebildet, der durch den aus der Erde ununterbrochen einströmenden Dampf in scheinbarem

Sieden erhalten wird. Das H_2O dieser Lagunen nimmt erfahrungsmässig jedoch nicht mehr als höchstens 2 % Borsäure (H_3BO_3) auf. Der Ueberschuss derselben entweicht mit dem Dampf in die Luft und geht verloren.

Durval schnitt an dem grossen Lago zolforeo einen kleinen Theil ab, in welchen mehrere Soffioni münden. Das Wasser der kleinen Lagune, „il cratere" genannt, 25 m tief, besass 1875 eine T. von 67° und enthielt 0,2 bis 0,3 % Borsäure. Es kam direkt zur Eindampfung. Das Wasser des grossen Sees war nur 26° warm und hatte einen Gehalt von 0,08 % Borsäure. Es diente zum Speisen des cratere. Durval gewann täglich 1200 bis 1500 kg kryst. Borsäure.

Wo natürliche Lagunen fehlen, legte man seit 1818 künstliche an, indem man die Soffioni durch Ummauerung fing und die Dämpfe in H_2O leitete. Die ersten künstlichen Lagunen entstanden am Monte Cerboli im Cecinathale, später diejenigen in Lustignano (früher lagoni rossi), Castelnuovo (Val di Cecina), Serrazano (früher lagoni zolforei oder bulicami di Leccia), Sasso, Monterotondo (früher lagoni delle Pianacce), Il Lago, aus mehreren Anlagen bestehend, von denen jede mehrere Lagunen, bis zu 35, besitzt.

Nachdem Gazzeri die Ansicht ausgesprochen hatte, dass der Boden Toskana's in einer gewissen Tiefe eine förmliche Dampfschicht enthalte, die man anbohren könne, stellte Durval seit 1854 durch Bohrlöcher künstliche Soffioni her. Beim Durchsinken des toskanischen Gesteins fand man Sand, Thon, Trümmergestein mit Kieselkalken und feuersteinartigen Massen durchsetzt, stiess oft auf dampferfüllte Hohlräume, die mitunter über einander lagen, und endlich in 50 bis 60 m Tiefe auf so reichliche Dampfquellen, dass ihre Ausbeutung sich verlohnte. In der dampfführenden Schicht fand man vielfach Nester von B-Mineralien, namentlich Sassolin (kryst. Borsäure), Larderellit (Ammoniumborat), Lagonit (Eisenborat), Hayesin (Calciumborat), seltener Borax (Natriumbiborat). Ihre stetigen Begleiter sind Ammonsulfat mit Magnesium- oder Natriumsulfat (Popp's Cerbolit und Becchi's Boussingaultit). 1862 besass Durval in der Nähe des Monte rotondo bereits 18 künstliche Soffioni, welche jährlich über 200 t Borsäure lieferten.

Um die Borsäure zu gewinnen, stellt man über oder neben den natürlichen oder künstlichen Soffioni H_2O-Behälter auf, in welche die Dämpfe eindringen, bis das H_2O sich mit Borsäure gesättigt hat (höchstens 2 %). Dann wird das Wasser in grosse gemauerte Cisternen abgelassen, um den Schlamm sich absetzen zu lassen. Aus diesen Cisternen fliesst die klare Borsäurelsg. in die Abdampfpfannen.

Als Heizmaterial zum Eindampfen der H_3BO_3-Lsgn. dienen ebenfalls die Soffioni. Das Eindampfen geschah früher in bis 125 m langen, mit Bleiblech ausgekleideten eisernen Pfannen, unter denen man die heissen Dämpfe derjenigen Soffioni entlang führte, welche wegen ihrer ungünstigen Lage sich nicht zur Anlegung künstlicher Lagunen eigneten. Zu dem Zwecke fing man diese Soffioni durch eine Ummauerung und durch hölzerne Kanäle, welche man unter den Pfannen münden liess.

Um das theuere Bleiblech zu ersparen, hat Schwarzenberg auf den Lagunen von Travale cementirte Behälter mit Röhrenheizung eingerichtet.

In diesen Eindampfpfannen setzen sich verschiedene Unreinigkeiten, namentlich Gyps, ab. Sobald die Lsg. bei 80° ein SG. von 1,07 bis 1,08 zeigt, bringt man sie nach dem Klären in hölzerne, mit Pb ausgekleidete Krystallisirgefässe, in welchen sich die Borsäure krystallinisch als H_3BO_3 absetzt. Man bringt die Kryst. in Körbe, lässt die Mutterlauge absickern und trocknet die Kryst. auf Darren oder in Trockenöfen, welche ebenfalls durch Soffioni geheizt werden.

Auf der Insel Volcano werden im Jahre nur etwa 3 t Borsäure (Sassolin) gewonnen.

Borsäure wird ausserdem in Kalifornien, Nevada, Chile, Argentinien und Deutschland aus B-Mineralien fabrizirt. Die älteren Angaben darüber finden sich in Wagner's Jahresber. **1866** und **1878**. 503, und in Hofmann's Ber. **1875**. 337. Nach Scheuer (Z. ang. Ch. **1892**. 246) wird Boronatrocalcit (namentlich eignet sich derjenige von Ascotan dazu) fein gemahlen und in grossen Holzbottichen mit Rührwerk oder Rührgebläse durch Salzsäure zersetzt. (Nach F. Witting, Ch. Ind. **1883**. 335, benutzt man in Maricunga H_2SO_4.) Die Lsg. wird durch direkten Dampf erh., heiss klären gelassen und zur Kryst. in Holzbottiche abgelassen. Die Rohborsäure wird durch Ausschleudern und Waschen von der Mutterlauge befreit, welche man mehrere Male zum Lösen benutzen kann.

In ähnlicher Weise wird auch in Kalifornien und Nevada Borsäure dargestellt. Die dortige B-Industrie ist von Sackville (Ch. Ind. **1885**. 331), diejenige in Chile von L. Darapsky (Ch. Z. **1887**. 605) geschildert worden. Statt der HCl kann man auch H_2SO_4 benutzen.

Die Fabrikation von Borsäure aus Boracit ist bereits bei der Stassfurter Industrie beschrieben worden (S. 280).

Die Rohborsäure hat nach F. Fischer (Technologie 525), nach Gilbert (Z. ang. Ch. **1892**. 243) und nach F. Witting (Ch. Ind. **1883**. 335) folgende Zusammensetzung:

Prozente	Toskanische I	Toskanische II	Toskanische III	Kalifornische	Chilenische
Borsäure B_2O_3	45,200	48,131	46,47	50,87	51,05
Krystallwasser	34,892	38,061	35,84	39,24	39,38
Angezogenes Wasser	4,502	1,524	6,19	6,05	2,76
Schwefelsäure, H_2SO_4	9,614	7,816	7,04	1,00	1,41
Kieselsäure SiO_2	0,812	0,086	0,96 (Kieselsäure + Sand)	0,22 (Kieselsäure + Sand)	0,64 (Kieselsäure bis Magnesia)
Sand	0,299	0,415			
Eisenoxyd	0,127	0,043	0,28 (Eisenoxyd bis Thonerde)	0,07 (Eisenoxyd bis Thonerde)	
Manganoxydul	0,003	Spur			
Thonerde	0,579	0,174			
Kalk	0,011	Spur	0,40	0,47	
Magnesia	0,608	Spur	0,83	0,15	
Kali	0,180	0,413	0,72	—	—
Ammoniak	2,989	3,089	1,23	—	—
Natron	0,003	Spur	—	0,16	0,90
Chlornatrium	0,092	0,032	0,099	1,60	4,12
Organische Stoffe und Verlust	0,089	0,216	—	0,17	—
	100,000	100,000	100,059	100,00	100,26
Krystallisirte Borsäure H_3BO_3	80,092	86,192	82,31	90,11	90,43

Reinigung der rohen Borsäure. Die Raffinirung der Rohborsäure geschieht am besten durch Umkrystallisiren. In grossen ausgebleiten Holzbottichen löst man die rohe Borsäure in H_2O unter Erwärmung mittelst direkten Dampfes auf 5 bis 8° Bé. heiss gemessen auf und erw. nach einem Zusatz von gepulverter, frisch geglühter Thierkohle so lange, bis ein grösseres abfiltr. Muster farblos erscheint. Nach völligem Klären wird die Lsg. in ausgebleite Holzgefässe zur Krystallisation abgezogen. Die Mutterlauge der Borsäurekryst. kann längere Zeit hindurch zum Auflösen weiterer Rohsäure benutzt werden, da der beim Erwärmen verdichtete Dampf genügend reines H_2O zuführt (Scheuer, Z. ang. Ch. **1892**. 246).

Für die meisten Zwecke genügt ein einmaliges Umkrystallisiren, welches bereits eine Waare mit 99% H_3BO_3 liefert.

Um die Borsäure völlig rein und blendend weiss zu gewinnen, wird die Rohsäure nach Pfeiffer (Kaliindustrie **1887**. 446) in ihrem drei- bis vierfachen Gewicht heissem H_2O gelöst, welches zum Kochen erh. und dann mit HCl stark angesäuert wird.

Um sehr grosse Kryst. zu erhalten, soll die Lsg. der Rohsäure, wenn man dieselbe ohne HCl-Zusatz bewirkt hat, nach Filsinger nur 4 bis 5° Bé. heiss gemessen zeigen, und sehr langsam kryst. Man umgibt zu dem Zwecke die als Krystallisirgefässe dienenden Thonkübel mit schlechten Wärmeleitern. Die Krystallisation ist dann erst nach 8 bis 12 Tagen beendet.

Ein Vorschlag von Becchi, die Raffinirung durch Sublimation im Dampfstrom zu bewirken, hat keine Aufnahme gefunden, weil die Ausführung desselben zu theuer ist.

Um chemisch reine Borsäure darzustellen, wird die raffinirte Borsäure nochmals aus reinem H_2O umkryst. Als Krystallisirgefässe dienen Steingutwannen, wie sie March, Fikentscher, Geith und Rohrmann liefern.

Borax.

Gewinnung von natürlichem Borax. Ueber die Gewinnungsweise des Tinkals in Tibet ist wenig bekannt. Der Tinkal kommt im Handel vor in kleinen sechsseitigen, mehr oder minder abgeplatteten Kryst., die bisweilen farblos, häufig aber gelblich oder grünlich gefärbt und mit einer erdig-fettigen Substanz überzogen sind, welche seifenähnlich riecht.

Indischer Rohborax enthält nach Richardson und Browell (Watt's Dictionary 1. 646) folgende Bestandtheile:

	%	%	%
Borsäure, B_2O_3 . . .	22,88	24,41	40,24
Natron	12,59	11,71	11,11
Chlornatrium	0,92	0,21	0,11
Natriumsulfat	0,13	2,84	0,49
Calciumsulfat	1,36	1,36	0,68
Unlösliches	17,62	20,02	1,37
Wasser	44,50	39,45	46,00
	100,00	100,00	100,00

Am Clear- oder Borax-Lake in Kalifornien wird der Borax durch Baggern gewonnen. Der Boden des Sees besteht aus einem bläulichen

Schlamm, in welchen Boraxkryst. eingebettet sind. Das Wasser des Sees liefert aus 130 kg etwa 1 kg kryst. Borax. Der Schlamm enthält nach Daubrée bis auf 3 m von der Oberfläche 15 % Borax, 28 % Natriumcarbonat und 8.25 % Kochsalz. Aus 20 m Tiefe heraufgeholter Schlamm enthielt noch 3,5 % Borax. Zur Gewinnung des Boraxes senkt man eiserne Schachtmäntel in den See, entfernt das Wasser durch Auspumpen und gräbt dann den Boden aus. Die grösseren Boraxkryst. werden von chinesischen Arbeitern ausgelesen, den übrigen Schlamm laugt man mit heissem H_2O aus und erhält nach dem Eindampfen Rohborax durch Krystallisation. Dieser Rohborax, von welchem täglich 1500 bis 2000 kg gewonnen werden, hat nach Philipps (Hofmann's Ber. **1875**. 328) folgende Zusammensetzung:

	%
Trockener Borax, $Na_2B_4O_7$ . .	51,85
Krystallwasser	45,44
Unlösliche Substanzen	1,42
Natriumsulfat	0,06
Chlornatrium	0,08
Natriumphosphat	1,15
	100,00

Reinigung des Rohboraxes. Die Raffinirung geschah früher in Venedig, später in Holland, jetzt in allen Industriestaaten. Man übergiesst den Rohborax mit Kalkmilch, welche etwa 1 % Kalkhydrat vom Gewicht des Boraxes enthält, mischt gut durch, löst in siedendem H_2O und lässt gut klären. Durch diese Behandlung werden die fettigen Substanzen in unlösl. Kalkseife übergeführt. Die klare Lsg. wird abgezogen und mit etwa 2 % Chlorcalciumlauge vermischt, um durch den entstehenden Niederschlag von borsaurem Kalk die letzten Reste der Kalkseife niederzuschlagen. Die so geklärte Boraxlsg. wird auf 18 bis 20° Bé. eingedampft und in hölzerne, mit Pb ausgekleidete Krystallisirgefässe gebracht. Damit keine Krystallkrusten, sondern einzelne wohl ausgebildete Kryst. entstehen, ist es nothwendig, die Krystallisirgefässe zu bedecken und sie sehr langsam sich abkühlen zu lassen. (Scheuer, Z. ang. Ch. **1892**. 247.) Statt der Kalkmilch kann man auch Sodalsg. anwenden.

Fabrikation von Borax. Bei der Fabrikation von Borax hat man zwei Salze zu unterscheiden, die beide im Handel vorkommen. Der gewöhnliche oder prismatische Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, kryst. aus Lsgn. von 20 bis 22° Bé., die man bis auf 27° abkühlen lässt (bei Abkühlung bis auf die Luft-T. färben sich die Kryst. meistens etwas). Der oktaëdrische Borax, $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$, auch Juwelier-Borax genannt, enthält nur halb so viel Krystallwasser als der erstere. Er kryst. aus Lsgn. des gewöhnlichen Borax von 30° Bé., zwischen den T. 79 und 56°.

Darstellung von prismatischem Borax aus Borsäure. Seit dem Jahre 1818 begann in Frankreich die Fabrikation von Borax aus Borsäure, wodurch der Preis des Boraxes sich um drei Viertel erniedrigte. Bis gegen Ende der 70er Jahre wurde in Europa fast sämmtlicher

Borax auf diesem Wege hergestellt, und auch seit der Nevada-Borax im Handel erschien, wurden und werden immer noch grosse Mengen Borax aus Borsäure fabrizirt (Scheuer). Da die rohe Borsäure viele Verunreinigungen enthält, so stellt man in der Regel erst einen Rohborax dar, der dann durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

In einem mit Bleiblech ausgekleideten Holzbottich löst man 1300 kg Krystallsoda in etwa 1500 kg H_2O auf, indem man die Lsg. durch direkt einströmenden Dampf bis zum Sieden erh. Alsdann trägt man die rohe Borsäure in Mengen von je 5 kg ein. Da sich beim Auflösen derselben kleine Mengen Ammonkarbonat entwickeln, so hält man den Lösungsbottich geschlossen und leitet die Dämpfe in einen Behälter mit verd. H_2SO_4. Auf die angeführte Menge Soda braucht man etwa 1200 kg Rohborsäure und erhält eine siedend ges. Lsg. von 21 bis 22° Bé. bei 104°. Ist diese Lsg. zu konz. gerathen, so verd. man sie mit H_2O; ist sie zu schwach, so löst man etwas Rohborax darin auf, um die Stärke von 21 bis 22° Bé. zu erlangen. Nach dem Klären lässt man die Lsg. in die Krystallisirgefässe abfliessen, und zwar, wenn man erst Rohborax herstellen will, in flache, mit Pb ausgeschlagene offene Holzkästen, in denen die Krystallisation nach 2 bis 3 Tagen beendigt ist, oder wenn die Borsäure so rein war, dass man sofort handelsfähigen Borax herstellen kann, in grosse, gedeckte Gefässe von etwa 5 cbm Inhalt, welche ringsum mit einer Wärmeschutzmasse umgeben sind und in welchen der Borax während 16 bis 18 Tagen in grossen Kryst. sich absetzt. Die T. soll auch am Ende dieser Zeit noch 27 bis 28° betragen.

Die Mutterlauge kann mehrere Male zum Auflösen neuer Mengen Soda benutzt werden. Der Gehalt derselben an Glaubersalz kann ziemlich hoch gehen, da dieses bei 33° das Maximum seiner Löslichkeit besitzt, also bei einer T., in welcher die Krystallisation des Boraxes nahezu vollendet ist. Steigt aber der Glaubersalzgehalt der Mutterlauge zu hoch, so lässt man das Glaubersalz durch Abkühlung auskryst. und gewinnt aus dessen Mutterlauge durch Eindampfen noch wieder Borax, welcher zu Korrektionen benutzt wird. Die Mutterlauge hiervon liefert durch Eindampfung und Calcination ein unreines Glaubersalz, welches in Glasfabriken Verwendung findet.

Bei dieser einfachen Fabrikation hat man nach Scheuer folgende Erfahrungen zu berücksichtigen:

1. Der Borax kryst. am leichtesten und schönsten, wenn ein gewisser Sodaüberschuss vorhanden ist, etwa 5 % Krystallsoda auf 100 Krystallborax. Fehlt es an Soda, so entstehen schwer krystallisirbare Laugen.

2. Uebersteigt der Sodaüberschuss eine gewisse Grenze, so kryst. das neutrale Borat, $NaBO_2 + 4H_2O$, aus, was man bei Verarbeitung der Mutterlaugen zu berücksichtigen hat.

3. Wird eine bestimmte Konzentration der heissen Lauge überschritten (24 bis 28° Bé. bei reinen Laugen), so kryst. oktaëdrischer Borax, $Na_2B_4O_7 + 5HO$, aus, was ebenfalls bei Verarbeitung der Mutterlaugen vorkommen kann.

Die Raffinirung des bei diesem Verfahren gewonnenen Rohboraxes erfolgt durch Umkrystallisiren. Um die gewünschten grossen Kryst. zu erhalten, dürfen die bis zu 5 cbm fassenden Krystallisirgefässe

während 16 bis 18 Tagen nur bis auf 27 bis 28° abkühlen. Wollte man die Abkühlung weiter gehen lassen, so würden auch Sulfate und andere Salze mit auskryst. Nach dem Abheben der Mutterlauge lässt man die Boraxkryst. in den Kästen selbst abkühlen, um sie nicht durch zu raschen T.-Wechsel zerspringen zu lassen. Die Kryst. werden dann herausgebrochen und auf hölzernen Tafeln getrocknet.

Feinkörniger Borax wird entweder durch Mahlen des gewöhnlichen oder durch gestörte Krystallisation hergestellt. J. Ascough (E.P. 3230 v. 23. Febr. 1891, D.R.P. Nr. 64694 v. 1. Aug. 1891) schlug vor, 62 Thle. Borsäure entweder mit 71 Thln. Krystallsoda oder mit 27 Thln. calcinirter Soda und 44 Thln. H_2O unter mässigem Zutritt von Wasserdampf zu schmelzen, so dass eben eine Boraxlsg. entsteht, die aber sofort durch weiteres Erhitzen in trockenes Boraxmehl übergeht: $4H_3BO_3 + Na_2CO_3, 10H_2O = Na_2B_4O_7, 10H_2O + 6H_2O + CO_2$. Natürlich ist dieses Produkt nicht so rein wie gemahlener reiner Borax.

Andere Vorschläge. Bischof schlug in seiner Chemischen Geologie vor, dem Lagunenwasser in Toskana Soda zuzusetzen, um an Ort und Stelle Borax zu fabriziren. Man würde dadurch die Verluste an Borsäure während der Verdampfung vermeiden, und ersparte das Eindampfen grosser Mengen H_2O.

In England schmilzt man rohe Borsäure mit ihrem halben Gewicht calcinirter Soda, leitet die Ammondämpfe in eine Verdichtungskammer und laugt die Schmelze aus. Die Lsg. wird durch Zusatz von Sodarückständen der Leblanc-Fabrikation geklärt, indem der dadurch entstehende Niederschlag alle Verunreinigungen entfernt (G. Lunge, Hofmann's Ber. **1875**. 326).

H. N. Warren in Liverpool (Rothwell, **1894**. 75) schmilzt Rohborsäure mit Kochsalz in thönernen Retorten unter Einführung von überhitztem Wasserdampf. Dadurch wird HCl ausgetrieben und in Vorlagen zu Salzsäure verdichtet. In den Retorten bleibt geschmolzener, wasserfreier Borax zurück, welcher noch glühend in kaltes Wasser gebracht wird. Nach der Auflsg. darin kryst. er als gewöhnlicher Borax aus.

Borax aus Boronatrocalcit. Die Zusammensetzung des Boronatrocalcits ist nach Rammelsberg: $Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18H_2O$. Rammelsberg leitet in Mineralchemie noch komplizirtere Formeln ab. Nach Kraut wird die durchschnittliche Zusammensetzung der als Boronatrocalcit angesprochenen Mineralien ausgedrückt durch die Formel: $2(NaCaB_5O_9) + 15H_2O$. Der amerikanische Boronatrocalcit hat nach W. J. **1887**. 606 durchschnittlich folgende Zusammensetzung: $NaCaB_5O_9 + 8H_2O$. Der Ulexit in Kalifornien hat nach Kemp (Rothwell, The Mineral Industry, New York **1893**. 43) die Formel: $NaCaB_5O_9 + 5H_2O$ mit 49,7 % B_2O_3. Der reine Boronatrocalcit der Rammelsberg'schen Formel enthält:

	%
B_2O_3	45,66
CaO	12,21
Na_2O	6,80
H_2O	35,33
	100,00

Dieses Mineral ist aber immer mit Gyps und NaCl verunreinigt. Mehrere Analysen in Rothwell, **1893**. 44.

Analysen des in Maricunga selbst verarbeiteten Borkalks haben mitgetheilt: F. Witting (Ch. Ind. **1883**. 335) und L. Darapsky (Ch. Z. **11**. 675; Soc. Ch. Ind. **1887**. 545). Der nach Europa geschickte Borkalk von Chile gab nach Niederstadt und Gilbert folgende Analysen:

				von Maricunga	von Ascotan		
Borsäure B_2O_3	22,55	19,6	22,32	21,47	38,04	39,63	47,52
Wasser	27,33	13,8	40,90	21,02	19,86	16,14	31,50
Natron	2,33	—	3,96	9,11	15,91	0,85	1,63
Kalk	17,44	15,4	8,38	13,41	12,34	16,38	12,34
Magnesia	—	—	—	0,94	0,37	10,19	—
Fe_2O_3 und Al_2O_3	10,69	10,3	1,04	2,35	0,24	0,55	0,21
Sand				14,44	4,95	5,35	
Chlor	—	—	—	3,23	9.64	12,93	—
Chlornatrium	7,19	31,6	14,20	—	—	—	3,80
Schwefelsäure	12,60	9,4	1,20	14,76	0,82	0.28	Spur
	100,13	100,1	92,00	100,73	102,17	102,30	97,00
Ab Sauerstoff für Chlor	—	—	—	0,73	2,17	2,30	—
	—	—	—	100,00	100,00	100,00	—
Borsäure H_3BO_3	39,95	34,73	39,55	38,34	67,39	70,20	84,18
Borax	61,53	53,48	60,90	58,60	103,79	108,13	129,66

Grosse Durchschnittsmuster von chilenischem Borkalk gaben nach Clark (Z. ang. Ch. **1892**. 245) folgende Analysen:

	%	%	%
Calciumbiborat	23,31	23,43	24,49
Natriumbiborat	25,80	25,25	25,15
Wasser	26,80	27,27	28,56
Calciumsulfat	1,62	1,63	1,73
Chlorcalcium	3,66	3,13	4,00
Chlormagnesium	1,26	1,28	1,02
Chlornatrium	11,20	12,60	10,18
Eisenoxyd und Thonerde	0,60	0,50	0,90
Unlösliches	5.90	4,99	3,95
	100,15	100,08	99,98
Borsäure B_2O_3 =	33,07	32,78	33,40

Der Borkalk von Nevada zeichnet sich durch einen Gehalt an Karbonaten, Kali und J aus. Analysen davon in Hofmann's Ber. **1875**. 333.

Die Verarbeitung dieses Rohmaterials auf Borax geschieht hauptsächlich in Hamburg, Liverpool und Glasgow und ist durch F. Witting (Ch. Ind. **1883**. 333; Z. ang. Ch. **1888**. 483) ausführlich beschrieben worden. Das Verfahren umfasst vier Operationen:

1. die Kochung des Borkalks mit Soda,
2. die Aufarbeitung der Rückstände,
3. die Feinkrystallisation,
4. die Aufarbeitung der Mutterlaugen.

Der Borkalk wird häufig erst durch Waschen mit H_2O von dem grössten Theile der Chloride befreit, dann in Kesseln von 2 bis 3 cbm Inhalt mit starkem Rührwerk mit H_2O unter direkter Dampfeinströmung zu Brei zerkocht. Dann fügt man nach und nach Soda hinzu (am besten eine Mischung aus calcinirter Soda und Bikarbonat), bis die Lsg. einen mässigen Ueberschuss an Soda enthält.

Wie schon erwähnt, ist ein solcher Ueberschuss erforderlich, um die Krystallisation rasch und möglichst vollständig von Statten gehen zu lassen. Ist aber zu viel Soda zugegen, so bildet sich das normale Borat: $Na_2B_4O_7 + Na_2CO_3 = 4NaBO_2 + CO_2$; da dieses bloss mit 4 Aeq. H_2O kryst., aber nur ebenso bezahlt wird wie der Borax mit 10 Aeq. H_2O, so bedeutet die Bildung des normalen Borats einen Verlust für den Fabrikanten.

Nach dem Klären wird die Lauge von 30 bis 35° Bé. (je nach ihrem Gehalt an Natriumsulfat und NaCl) in eiserne Krystallisirkästen von 1 bis 2 cbm Inhalt abgelassen, in welchen der Rohborax in 3 bis 4 Tagen sich absetzt. Derselbe enthält nur 40 bis 50% Borax ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$). Der Rest besteht hauptsächlich aus Glaubersalz und NaCl.

Der Rohborax wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Da viel Natriumsulfat zugegen ist, so darf man die Auflösung des Rohboraxes heiss auf 30° Bé. bringen. Dieselbe wird durch Zusatz von Natriumhypochlorit gereinigt und zur Feinkrystallisation in 8 bis 10 cbm grosse Botticke abgelassen, welche vor zu rascher Abkühlung und vor Erschütterungen sorgfältig geschützt sind. Nach 10 bis 14 Tagen darf die T. der Lauge nur auf 33° gefallen sein. Bei dieser T. ist die Boraxkrystallisation beendigt und beginnt die Krystallisation des Glaubersalzes. Daher muss die Mutterlauge rasch entfernt werden. Die Behandlung der Krystalle ist schon früher beschrieben worden.

Der Löserückstand des Borkalkes wird in Filterpressen ausgewaschen und nochmals mit H_2O ausgekocht. Die dadurch erhaltene Lauge geht zur Rohlauge.

Die Mutterlaugen werden, sobald ihr Gehalt an Natriumsulfat und NaCl nach einigen Operationen zu gross geworden ist, eingedampft und im Winter in freien Pfannen der Abkühlung ausgesetzt, wodurch Glaubersalz auskryst. Im Sommer müssen sie aber viel stärker eingedampft werden und liefern dann ein Glaubersalz, welches etwa 10% Borax enthält. Um den letzteren zu gewinnen, erw. man das Salzgemisch ganz gelinde, bis es in seinem Krystallwasser geschmolzen ist. Man lässt dann das geschmolzene Sulfat ab und erhält den ungelöst gebliebenen Borax in harten Stücken zurück, die sofort zur Feinkrystallisation gehen.

P. Marquart und Schulz, Chem. Fabrik Bettenhausen bei Kassel, D.R.P. Nr. 71310 v. 14. Juni 1892; Nr. 72012 v. 26. Juni 1892, rühren Bohrkalk in Wasser zu Brei auf und leiten SO_2 und CO_2 (Rauchgase, Kalkofengase, Pyritröstgase) ein. Dadurch geht Borsäure in Form eines sauren Natriumborats in Lösung und kann beliebig, z. B. auf Borax, verarbeitet werden. E.P. 22714 v. 10. Dez. 1892.

Borax aus Pandermit. Der türkische Boracit oder Pandermit, nach Scheuer $Ca_2B_6O_{11} + 4H_2O$, enthält:

	%
B_2O_3	53,30
CaO	28,42
H_2O	18,28
	100,00.

Derselbe kommt in rein weissen, harten Brocken in den Handel und wird hauptsächlich in Frankreich verarbeitet. Der Borocalcit von Iquique, $CaB_4O_7 + 6H_2O$, erscheint in zarten, schneeweissen Krystallnadeln. Scheuer führt folgende Analysen von Pandermit an:

	%		%
Borsäure, B_2O_3 . .	40,895		45,27
Kalk	27,222		30,78
Wasser	18,060		18,20
Magnesia	0,240		0,57
Calciumcarbonat . .	6,818		—
Calciumsulfat . . .	1,462	H_2SO_4 =	2,11
Calciumsilicat . . .	1,508	SiO_2 =	2,47
Chlornatrium . . .	0,439		—
Chlormagnesium . .	0,086		—
Rückstand	3,270	Fe_2O_3 =	0,60
	100,000		100,00.

Der Pandermit wird entweder erst auf Borsäure verarbeitet, da in ihm Calcium und Borsäure nicht in dem für Borax erforderlichen Verhältnisse stehen, oder auch direkt auf Borax. The Borax Company Lim. in London (E.P. 2526 v. 17. Febr. 1890) beschreibt folgendes Verfahren: Calciumborat wird mit einer genügenden Menge Sodalsg. gewaschen, um alles etwa vorhandene Calciumsulfat unter Bildung von Calciumkarbonat und Natriumsulfat zu zersetzen. Letzteres geht mit dem Waschwasser fort, worauf man dem Boratgemisch, nachdem es in einen luftdichten eisernen Behälter gebracht worden ist, die zur Bildung von Natriumborat nöthige Menge Natriumkarbonat zufügt. Durch Einleiten von Wasserdampf unter hohem Druck wird die völlige Umsetzung des Calciumborats in ein basisches Natriumborat bewirkt. Das Boratgemisch von etwa 60° Bé. gelangt in ein Gefäss, in welchem es mit der zur Bildung von Borax erforderlichen Menge Borsäure vermischt wird. Das Gemisch wird durch Kochen leicht in Borax und unlösl. Calciumkarbonat geschieden.

In Nevada behandelte man das dort gefundene natürliche Calciumborat (Ulexit, Colemanit) mit dem Wasser des Hachinhamasees, welches Borax und Natriumkarbonat enthält. Der rein weisse Colemanit wird auch mit Soda und H_2O unter Dampfdruck zerlegt (Soc. Ch. Ind. **1892**. 787).

Bigot und Schreiber (D.R.P. Nr. 65104 v. 7. Novbr. 1891; E.P. 19382 v. 9. Nov. 1891) zerlegen Calciumborat durch Natriumbisulfat unter 2,5 Atm. Druck.

Die Gewinnung von Borax aus Boracit (mit Borsäure als Durchgangsprodukt) ist bereits in der Stassfurter Industrie erwähnt worden. Die Verarbeitung der übrigen Magnesiumborate geschieht wesentlich nach den bereits beschriebenen Verfahrungsweisen.

Der octaëdrische Borax $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$ wird auf folgende Weise dargestellt: Man löst den prismatischen Borax in siedendem H_2O, bis die Lsg., heiss gemessen, 30° Bé. (1,260 SG.) zeigt. Diese Lsg. setzt man einer sehr langsamen und regelmässigen Abkühlung aus. Bei 79° beginnt die Krystallisation des octaëdrischen Boraxes, welche fortdauert, bis die T. auf 56° gesunken ist. Dann muss man die Mutterlauge entfernen, weil bei weiterer Abkühlung prismatischer Borax auskryst. (Hofmann's Ber. 324).

Die Darstellung aller übrigen B-Verbindungen wird nur in kleinem Maasstabe ausgeführt.

Untersuchung borhaltiger Verbindungen. Die Untersuchung B-haltiger Verbindungen erfolgt nach den bekannten analytischen Methoden. Zur Titrirung von freier Borsäure schlug A. Guyard (Bl. **40**. 422; Ch. Ind. **1884**. 99) eine frische Lsg. von Hämatoxylin vor, welches bei Anwesenheit freier Säure grau ist, aber bei Ueberschuss von fixen Alkalien purpurroth, bei Anwesenheit von freiem NH_3 violett wird. Ueber das Verhalten freier Borsäure zu anderen Indikatoren hat A. Joly (C. r. **1885**. 103; Ch. Ind. **1885**. 119) einige Mittheilungen gemacht.

Titrirungen der Borsäure in Boraten beschreiben Mc. Glashan (Ch. N. 58. 175; Ch. Ind. **1889**. 134) und A. le Roy (Chem. Rep. 1893. **17**. 163, Soc. Ch. Ind. **1893**. 867).

T. Rosenbladt (Z. anal. Ch. **26**. 18; Ch. Ind. **1887**. 155) schlug vor, Borsäure durch konz. H_2SO_4 und Methylalkohol in den leicht flüchtigen Borsäuremethyläther überzuführen, diesen abzudest. und als Magnesiumborat zu wägen. Auch Gooch und Hehner benutzen dies Verfahren (Ch. Ind. **1891**. 494).

Wegen anderer Bestimmungsweisen der Borsäure sei verwiesen auf Morse und Burton (Ch. Ind. **1888**. 524); C. Schwarz (l. c. 259); H. Will (l. c. 186). Die neuesten Methoden hat G. v. Knorre in Ch. Ind. **1894**. 255 zusammengestellt.

Kleine Mengen Borsäure sind durch das Spectroskop zu entdecken (F. Parentier, C. r. 1891. **113**. 41).

H_2O-Bestimmungen in kryst. Borsäure führt H. Gilbert (Rep. analyt. Ch. 5. 374; Ch. Ind. **1885**. 400) in der Weise aus, dass er 1,5 g geglühten Kalk mit 10 ccm H_2O und 2 g der zu untersuchenden Borsäure vermischt und wieder glüht. Der berechnete Gewichtsverlust des Musters umfasst das H_2O und das NH_3, welches letztere besonders bestimmt und in Abzug gebracht wird.

Eigenschaften des Bors und seiner Verbindungen. Das Bor (B = 11) steht in seinen Eigenschaften dem C und dem Si am nächsten. Es wurde 1808 zuerst von Gay-Lussac und Thénard isolirt, und zwar in Form eines amorphen, braunschwarzen Pulvers (durch Reduktion von Borsäureanhydrid, B_2O_3, mit Na oder K). Es verbrennt an der Luft und ist in HNO_3 und in geschmolzenem Al in der Weissglut lösl.

Beim Erhitzen von amorphem B in der Luft entsteht neben Borsäureanhydrid auch Borstickstoff, BN. Die Verwandtschaft des B zum N ist so gross, dass er vielen N-Verbindungen den N entzieht, so z. B. dem NH_3, Stickstoffoxyd etc. Der Borstickstoff ist ein weisses Pulver, welches von Säuren, Alkalien, Cl etc. nicht angegriffen wird, und sich erst in Rothglut durch Wasserdampf in Borsäure und NH_3 zerlegt.

Auch gegen H_2S verhält sich das amorphe B ähnlich wie gegen NH_3, indem sich schon in gelinder Wärme Schwefelbor bildet, welches mit dem frei gewordenen H sublimirt. Es wird durch H_2O sofort in Borsäure und H_2S zersetzt.

Wöhler und St. Claire-Deville stellten kryst. B dar, indem sie Borsäure durch Al reduzirten, oder indem sie amorphes B in Al bei Schmelzhitze des Ni auflösten, und die Masse langsam erkalten liessen. Indem man das Al durch Säuren auflöst, bleiben die B-Kryst. zurück. Dieselben bilden quadratische Prismen (isomorph mit dem Sn), granatroth, braun oder gelb gefärbt oder wasserhell durchsichtig, von einer Härte zwischen Korund und Diamant. Vol.-Gew. 2,68, unschmelzbar, unverbrennlich und unauflöslich in Säuren.

Bei dieser Darstellungsweise der B-Kryst. entsteht auch Boraluminium in undurchsichtigen, sechsseitigen Tafeln von blasser Kupferfarbe, unlösl. in Säuren, aber durch Abschlämmen von den B-Kryst. leicht zu trennen.

Die Borsäure, H_3BO_3, MG. 62, auch Orthoborsäure genannt, bildet weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen von fettigem Anfühlen, schwachem Geschmack, in kaltem H_2O schwer lösl., verflüchtigt sich theilweise beim Abdampfen oder Kochen ihrer Lsgn. mit dem Wasserdampf. Auch in Alk. ist sie lösl., diese Lsg. brennt mit grüner Flamme.

Beim Erhitzen bläht sich die Borsäure stark auf, und verliert bei 100°, ohne zu schmelzen, 1 Mol. H_2O, indem sie in Metaborsäure HBO_2 übergeht: $H_3BO_3 - H_2O = HBO_2$.

Erh. man die Metaborsäure weiter, so schmilzt sie in der Glühhitze, indem aus je 2 Mol. noch ein 1 Mol. H_2O austritt, und Borsäureanhydrid zurückbleibt: $2 HBO_2 - H_2O = B_2O_3$.

Das Borsäureanhydrid, B_2O_3, häufig auch der Kürze wegen einfach Borsäure genannt, bildet ein farbloses, durchsichtiges Glas, welches erst in der höchsten T. verdampft. Es ist hart, spröde, von 1,83 SG., durch jähes Abkühlen härtet es sich und verhält sich dann wie Hartglas. Mit H_2O zusammengebracht, hydratisirt es sich langsam. 1 Gewichtheil Borsäure löst sich in 25,6 Gewichtstheilen H_2O von 15°, in 2,9 Gewichtstheilen von 100°. Eine bei 8° ges. Lsg. hat die Dichte 1,014.

Da die Borsäure feuerbeständig ist, so treibt sie in der Glühhitze flüchtige Säuren, wie z. B. die H_2SO_4, aus, und bildet mit Metalloxyden farbige Gläser: entweder wirkliche Auflösungen, oder undurchsichtige Schmelzen. Bei gewöhnlicher T. aber ist sie schwächer als selbst CO_2, da diese den Borax zersetzt.

Aus allen Borsäurelsgn. scheidet sich die Borsäure nur in der Form der Orthoborsäure H_3BO_3 aus.

Erhält man die Orthoborsäure längere Zeit auf 140 bis 160°, so verliert sie mehr H_2O, als der Metaborsäure (HBO_2) entspricht, ohne jedoch bereits in das Anhydrid (B_2O_3) überzugehen. Es wird eine intermediäre Säure gebildet nach der Gleichung: $4 H_3BO_3 - 5 H_2O = H_2B_4O_7$.

Diese Tetraborsäure ist die wichtigste aller Säuren des B, weil sie den Borax liefert.

Bauer (Z. ang. Ch. **1891**. 627) beschreibt noch eine Reihe anderer Polyborsäuren, die aber nur in ihren Salzen von Interesse sind.

Die Borsäure löst Harnsäure auf und trocknet organische Stoffe ein, namentlich solche, welche ohne ihre Gegenwart in Fäulniss übergehen würden (Baume).

Unter den Boraten ist das wichtigste der Borax, in geschmolzenem Zustande $Na_2B_4O_7$.

Der gewöhnliche oder prismatische Borax, $Na_2B_4O_7 + 10 H_2O$, bildet fast farblose, durchsichtige Kryst. von 1,75 SG., welche sich in 12 Thln. kaltem und 2 Thln. siedendem H_2O zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüss. auflösen.

Nach Poggiale lösen 100 g H_2O von prismatischem Borax bei

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90°
2,8	4,6	7,9	11,9	17,9	27,4	40,4	57,8	76,2	119,7 g

An der Luft verwittern die Kryst. nur oberflächlich, zerspringen meistens beim Erwärmen und blähen sich dann zu einer schwammigen bis schaumigen Masse auf, welche zermahlen den sogen. calcinirten Borax darstellt. In der Glühhitze schmilzt die schaumige Masse zu einem durchsichtigen Glase (Boraxglas), welches an der Luft nur sehr langsam H_2O aufnimmt und dabei seine Durchsichtigkeit verliert.

Der octaëdrische Borax, $Na_2B_4O_7 + 5 H_2O$, auch Juwelierborax oder Rindenborax genannt, bildet grosse, viel härtere Kryst. als der vorige, von 1,81 SG., welche gegen T.-Wechsel nicht so empfindlich sind. Während der gewöhnliche Borax in H_2O und in feuchter Luft durchsichtig bleibt, und in trockener Luft nur an der Oberfläche verwittert, werden die Kryst. des octaëdrischen Boraxes, H_2O oder feuchter Luft ausgesetzt, undurchsichtig, indem sie in prismatischen Borax übergehen. Bei Erhitzen bläht er sich weniger auf und schmilzt leichter als der gewöhnliche Borax. Nach V. Meyer und Riddle, Ber. 1893. **26**. 2443, schmilzt Borax bei 878°.

Geschmolzener Borax löst Metalloxyde zu farbigen Gläsern, andere Salze auch zu Emaillen auf.

Anwendungen der Borverbindungen. Borsäure wird hauptsächlich zur Darstellung des Boraxes benutzt, ferner zum Glasiren einiger Porzellanarten und als Zusatz zur Masse einiger Thonarten; zu Glas- und Porzellan-

farben und zu optischen Gläsern, namentlich zur Darstellung von Flintglas und künstlichen Edelsteinen; in wässeriger Lsg. mit H_2SO_4 vermischt zum Tränken der Dochte in der Stearin- und Paraffinkerzenfabrikation, um dieselben zu steifen; zum Färben des Au; zum Aetzen von Fe und Stahl zum Zweck der Verzierung: nach Dodé (1873) auch statt der Fluorwasserstoffsäure zum Glasätzen.

Seit dem Jahre 1859 benutzt man die Borsäure auch bei der Fabrikation desjenigen Chromoxydhydrates, welches unter dem Namen Smaragdgrün, Pannetier's Grün, Vert-Guignet, in den Handel kommt (durch Glühen von Kaliumbichromat mit Borsäure, Auswaschen etc. hergestellt, Hofmann's Ber. **1875**. 342, 738).

Borsäure mit Pikrinsäure und Schellack liefert den sogen. Goldfirniss für Metalle.

Borsäure wird auch benutzt zur Bereitung von Zink- oder Manganborat, welches als Siccativ für Firnisse und Oelfarben dient. Ein ganz geringer Zusatz von borsaurem Manganoxydul genügt, um Leinöl in kürzester Zeit in einen leicht trocknenden Firniss zu verwandeln. Da hierbei die Farbe des Oels nicht dunkler wird, so ist das Manganborat zur Herstellung heller Firnisse besonders beliebt. Scheuer gibt (Z. ang. Ch. **1892**. 243) die Bereitung solcher Firnisse an.

Wichtig sind auch die konservirenden Eigenschaften der Borsäure, welche z. B. in den schwedischen Präparaten Aseptin und Amykos Anwendung finden. Nach Jaenicke besteht die desinfizirende Wirkung der Borsäure darin, dass sie die Lebensäusserungen der Spaltpilze, und damit die Erzeugung giftiger Stoffwechselprodukte derselben unterdrückt. In Folge dessen ist sie reizmildernd und veranlasst sie auch das Eintrocknen fäulnissfähiger Körper.

Baume hat in der Zahnheilkunde einen sehr wohlthätigen Gebrauch von diesen antiseptischen Eigenschaften der Borsäure gemacht, indem er den Nervkanal cariöser Zähne vor dem Plombiren damit füllte (nur in manchen Fällen tritt eine Sublimatmischung an Stelle der Borsäure). Die eiterige Masse des Zahnnerven trocknet dadurch auf.

Die Anwendung der Borsäure als Streupulver in der Wundbehandlung und in der Verbandstoffindustrie ist in rascher Zunahme begriffen. In den Pariser Hospitälern verbrauchte man nach Soc. Ch. Ind. **1892**. 284. folgende Mengen Borsäure:

1881	2 kg
1884	1057 „
1890	8085 „

Seefische werden mit einer verd. Lsg. von Borsäure behandelt, um sie transportfähig zu machen. Das Fleisch nimmt dabei nach Stein 0,2 % Borsäure auf (Scheuer, Z. ang. Ch. **1892**. 243).

Borax wird angewendet zum Löthen und Schweissen von Metallen, indem er beim Schmelzen Metalloxyde auflöst und dadurch reine Metalloberflächen schafft. Das Kohler'sche Schweisspulver für Gussstahl besteht aus 8 Thln. Borax, 1 Thl. Salmiak und 1 Thl. Blutlaugensalz. Eine andere Mischung, die sich gut bewährt hat, besteht aus 64 % Borax, 20 % Salmiak, 10 % Blutlaugensalz und 5 % Kolophonium (Scheuer, Z. ang. Ch. **1892**. 242).

Aus demselben Grunde dient Borax auch als Flussmittel zur Herstellung mancher Metalllegirungen, und in der Metallurgie zu qualitativen Untersuchungen (Boraxperlen).

Der Borax ist ein häufiger Bestandtheil des Strass, einiger Glassorten, Glasuren und Emails. In neuerer Zeit ist namentlich seine Anwendung in der Emaille-Industrie zur Herstellung von emaillirten Gefässen für den Hausgebrauch und die chemische Industrie wichtig geworden. Scheuer führt (Z. ang. Ch. **1892**. 242) einige Mischungen zu Emaillen für Blechgefässe an.

Der Borax bildet mit dem fünffachen Gewicht Schellack geschmolzen einen in H_2O lösl. Firniss, welcher in der Hutfabrikation zum Steifen der Filzhüte Anwendung findet. Mit (völlig fettfreiem) Caseïn gibt er eine Flüss., welche sich durch grosse Klebekraft auszeichnet und anstatt einer Lsg. von arabischem Gummi oder Leim gebraucht werden kann.

Wichtig ist die Verwendung des Boraxes in der Weisswaarenappretur, namentlich zum Herstellen der Glanzstärke. Diese ist eine Mischung aus Reisstärke mit fein gepulvertem Borax. Unter dem heissen Plätteisen schmilzt der

Borax theilweise in seinem Krystallwasser, zieht sich hierbei in die Fasern der Wäsche ein und ertheilt derselben Steifheit und Glanz (Scheuer).

Borax ist ferner zu folgenden Anwendungen vorgeschlagen worden: an Stelle der Seife, zum Entschälen der Seide und in der Wäsche (Hofmann's Ber. 342); zum Lösen einiger Farbstoffe (Krapp, Kino, Sandelholz, Drachenblut); zum Fixiren einiger mineralischer Beizen (namentlich der Thonerde und des Eisenoxyds) auf Geweben; wegen seiner Eigenschaft, Fette zu emulsiren, auch zur Herstellung von Weissbädern und zur Vorbereitung von Häuten für die Gerberei.

In der Medizin dient Boraxlsg. als Gurgelwasser.

Die Bormetallsulfate, namentlich das Borylkaliumsulfat, besitzen sehr stark fäulnisswidrige Eigenschaften und dienen zum Entkalken von Häuten in der Gerberei und zu Konservirungszwecken (Bauer und Gyiketta, D.R.P. Nr. 57964, Z. ang. Ch. **1891**. 562, 628).

Für manche Zwecke werden statt der reinen Körper die Rohprodukte: Rohborax und Boronatrocalcit direkt verwendet, so z. B. in Südamerika zum Kupferschmelzen.

Wirthschaftliches und Statistik über Borsäure und Borax. Die B-Industrie zog sich von Thibet über Venedig nach Toskana, Frankreich, England, Deutschland, Chile und Nordamerika, und ist jetzt in allen Industriestaaten wichtig geworden. Die Verarbeitung der toskanischen Borsäure wurde früher meistens in Frankreich und England vorgenommen. In den 70er Jahren bis Mitte der 80er wurde die Säure von zwei englischen Häusern fast monopolisirt (Jos. Townsend in Glasgow und Howard and Sons in London). Dieses Monopol wurde aber schliesslich durch die gleichzeitig sich entwickelnde „Union deutscher Boraxfabriken“ gebrochen. Der letzteren gehören die Hamburger Firmen: Jul. Grossmann; Morgenstern, Bigot und Cie.; Hell und Sthamer, und die Berliner Firma Kunheim und Co. an. Ausserdem aber werden Borsäure und Borax noch von vielen anderen Fabriken dargestellt, namentlich von E. de Haën in List und G. Egestorff in Linden bei Hannover, Gebr. Borchers in Goslar, Aktiengesellschaft für chemische Ind. in Mannheim, Schering in Berlin u. A. Verzeichnisse aller deutschen und der wichtigsten ausländischen Borfirmen finden sich in Wenzel's Adressbuch der Ch. Ind. **1890**. 563, 572, 630.

Italien

erzeugte nach dem Annuario Statistico Italiano, Roma **1884**. 483; **1890**. 664 folgende Mengen Borsäure:

Jahr	Fabriken	Arbeiter	Menge t	Werth in Lire	Jahr	Fabriken	Arbeiter	Menge t	Werth in Lire
1840	—	—	700	—	1885	12	564	1 761	950 940
1861	10	—	1 678	1 342 400	1890	11	497	2 824	1 507 120
1870	12	200	1 615	1 292 320	1891	11	524	2 831	2 223 900
1880	13	403	3 087	2 470 760	1892			2 560	1 609 550

Bis zum Jahre 1887 wurde fast die ganze Menge der gewonnenen Borsäure exportirt, namentlich nach Grossbritannien. Seit dieser Zeit hat man angefangen, einen Theil derselben zu raffiniren, und auch Borax zu fabriziren. Im Jahre 1887 erzeugte man bereits 500 t, im Jahre 1890 schon 950 t Borax im Werthe von 600 Lire für 1000 kg. Ausführlicheres in Ch. Ind. **1894**. 15, Rothwell, **1894**. 741.

Die Ein- und Ausfuhr von Borsäure und Borax nach und aus Italien hat Verf. aus dem Movimento commerciale del Regno d'Italia und der Revista del Servizio minerario zusammengestellt:

Jahr	Einfuhr				Ausfuhr			
	Borsäure		Borax		Borsäure		Borax	
	Menge t	Werth in Lire	Menge t	Werth in Lire	Menge t	Werth in Lire	Menge t	Werth in Lire
1870	—	—	—	—	1 598	2716485	—	—
1880	3,7	2 960	35.9	35 900	3 084,7	2467760	2	2 000
1885	4,9	3 920	141,2	110 136	2 502,9	1351566	32,4	25 272
1890	42,3	29 187	3,9	2 340	2 513,3	1256650	992,3	595 380
1891	45,7	31 533	19,6	12 740	1 965,8	1041874	907,6	589 940
1892	42,0	28 980	6,2	4 030	1 534,6	920760	920,4	598 260
1893					1 293,8			

Frankreich

erhob 1889 von der Borsäure einen Einfuhrzoll von etwa 18 Frcs. für 1 t. Seit 1890 aber geht die Borsäure frei ein, dagegen wird von 1 t Rohborax ein Einfuhrzoll von 87,50 Frcs., von gereinigtem Borax ein solcher von 100 Frcs. erhoben. Nach dem Tableau général du commerce de la France und dem Tableau décennal du commerce de la France wurden folgende Mengen Rohmaterial ein- und ausgeführt:

Jahr	Import				Export			
	Borkalk		Rohborax		Borkalk		Rohborax	
	Menge t	Werth in Frcs.	Menge t	Werth in Frcs.	Menge t	Werth in Frcs.	Menge t	Werth in Frcs.
1880	—	—	93,9	93 900	—	—	186,2	167 544
1885	—	—	69,7	62 726	—	—	217,3	195 035
1890	1 502,4	375 609	—	—	56,3	14 068	280	210 019
1891	1 819,4	454 839	—	—	149,5	37 374	538	349 751

Unter Borkalk ist hauptsächlich türkischer Pandermit zu verstehen, aber auch Boronatrocalcit (Ulexit und Colemanit) und Boracit.

Die Ein- und Ausfuhr von Borsäure und raffinirtem Borax war folgende:

Jahr	Import				Export			
	Borsäure		Borax		Borsäure		Borax	
	Menge t	Werth in Frcs.	Menge t	Werth in Frcs.	Menge t	Werth in Frcs.	Menge t	Werth in Frcs.
1880	54,6	68 206	204,6	204 591	157,3	211 794	173,5	216 855
1885	140,5	98 365	341,6	307 430	20,5	25 600	97,5	87 705
1890	260,61	156 367	661,20	429 777	81,87	70 377	191	143 248
1891	308,05	200 234	85,31	59 714	86,56	66 921	92	64 651

Der Handelsverkehr beschränkte sich fast ausschliesslich auf Italien, Deutschland und England. Im Jahre 1889 verbrauchte Frankreich für 115 272 Frcs. Borsäure.

Deutschland

lässt den Handel mit Bor-Verbindungen zollfrei. Die Produktionsstatistik des Boracits ist bereits in der Stassfurter Industrie aufgeführt worden. Nach der Statistik des Deutschen Reiches wurden folgende Mengen Rohprodukte (Borkalk und Boracit) und fertiger Fabrikate (Borsäure und Borax) ein- und ausgeführt:

Jahr	Einfuhr				Ausfuhr			
	Borkalk		Borax u. Borsäure		Boracit		Borax u. Borsäure	
	Menge t	Werth in 1000 Mk.	Menge t	Werth in 1000 Mk.	Menge t	Werth in 1000 Mk.	Menge t	Werth in 1000 Mk.
1880			1 248,1	1 548			221,7	284
1885			3 770,2	2 564			820,7	616
1890			1 458,2	875			1 721,9	1 171
1891			1 564,7	939			1 401,2	953
1892			1 888,7	1 133			1 287,8	876
1893			1 843,4	1 051			1 363,9	887

Unter Borkalk ist hauptsächlich Boronatrocalcit von Chile zu verstehen.

Die Handelsbeziehungen zu England sind in der Ch. Ind. **1890**. 10 geschildert. Die Preise der B-Produkte waren folgende (z. Th. nach Scheuer, Z. ang. Ch. **1892**. 247):

In Deutschland kosteten die 100 kg:

Jahr	Boracit Mk.	Raff. Borax Mk.	Raff. Borsäure Mk.
1870	—		190
1880	48,66		180
1885	47,94		
1890	30,13	47	
1891	28,60		
1892	40		

Oesterreich-Ungarn

führte nach „Entwicklung der Industrie in Oesterreich 1848 bis 1888“ S. 18 und der österreichischen Statistik folgende Mengen Borax und Borsäure ein und aus:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge t	Werth in fl.	Menge t	Werth in fl.
1870	190,4		0,3	
1880	306,0		—	
1885	606,2		0,9	
1890	1144	343 080	7,6	3 420
1891	1644		125,9	
1892	900		225,1	
1893	1451			

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika

führten 1862, als man noch nichts davon wusste, dass im Inlande Borax vorhanden sei, für 145 000 bis 220 000 Dollars Borax ein, zum Preise von 25 Cents für die Unze, 1864 aber nur noch für 9000 Dollars (Soc. Ch. Ind. **1892**. 787). Im Jahre 1872 kostete der Borax nur noch 30 Cents das Pfund. Nach „Mineral Produce of the U. S. A.“ (nach den neuesten Angaben abgeändert) wurden folgende Mengen Borax gewonnen:

Jahr	Menge in Pfund	Werth in Dollar in New York	Jahr	Menge in Pfund	Werth in Dollar in New York
1880	3 860 748	472 942	1891	11 830 000	887 250
1885	7 471 404	616 391	1892	12 538 196	940 365
1890	11 889 828	891 737	1893	8 699 000	652 425

Ausführlichere Angaben über die Produktionen seit 1864 finden sich in R. Rothwell, The Mineral Industry, New York **1893**. 46, **1894**. 75.

Japan

erzeugte 1885: 420 t Borsäure.

Chile

exportirte 1883 etwa 3000 t Borkalk: im Jahre 1887 allein nach Hamburg etwa 6000 t im Werthe von 1 300 910 Mark. In Hamburg wird das Prozent H_2O-freier Borsäure (B_2O_3) in 100 kg Borkalk mit 35 Pfennig bezahlt, so dass die 100 kg Borkalk mit 40 % B_2O_3 28 Mark kosten (Scheuer).

Nach Rothwell (The Mineral Industry, New York **1893**. 550, **1894**. 712) wurden aus Chile folgende Mengen Borkalk und Borax ausgeführt:

Jahr	Borkalk		Borax		Jahr	Borkalk		Borax	
	t	Dollar	t	Dollar		t	Dollar	t	Dollar
1880	645	128 982	—	—	1890	3 536	176 809	37	5 161
1885	1 869	93 431	95	14 174	1891	6 463	318 080	815	106 969

Argentinien

führte 1887 von Ascotan etwa 600 t Borkalk nach Hamburg aus im Werthe von 158 610 Mark; 1890: 64 t Borkalk (= 5365 Dollar) und 148 t Borax (= 8683 Dollar) (Rothwell, S. 540); 1891: 485 t Borkalk (= 27 611 Goldpesos) und 128 t Borax (= 53 494 Goldpesos) (Ch. Ind. **1893**. 93).

Aus vorstehender Statistik ergibt sich, durch Schätzung ergänzt, folgende Uebersicht der B-Statistik der Erde um das Jahr 1890:

Borsäure und Borax auf der Erde um 1890.

Land	Produktion t	Einfuhr t	Ausfuhr t	Verbrauch (geschätzt) t	Quelle
Italien	2 824	46	2 513	357	Statistik
Frankreich	580	922	273	1 229	Statistik
Grossbritannien	—	1 140	—	1 140	Geschätzt
Deutschland	2 154	1 458	1 732	1 880	Statistik
Oesterreich-Ungarn	—	1 144	8	1 136	Statistik
Nordamerika	4 241	—	2 981	1 260	Statistik
Südamerika	3 000	100	2 200	900	Geschätzt
Japan	420	—	20	400	Geschätzt
Alle übrigen Länder	500	4 917	—	5 417	Geschätzt
Ganze Erde	13 719	9 727	9 727	13 719	

Jurisch.

Phosphor.

Geschichtliches. Der P wurde zuerst von Brand in Hamburg aus Harn dargestellt; Kunkel lernte das Verfahren kennen und gab eine Beschreibung. Bis zur Mitte des vorigen Jahrh. blieb der Harn fast die alleinige Quelle für die Bereitung des P; die Ausbeute war aber stets ausserordentlich gering (Henckel und Marggraf erhielten aus 9 bis 10 Pfund eingedickten Harns 2½ Unzen P). — 1769 entdeckte der schwedische Chemiker Gahn, dass der erdige Theil der Knochen aus phosphorsaurem Kalk bestehe, und Scheele lehrte 1775, den P aus diesem Material darstellen. Sein Verfahren wird in den wesentlichen Theilen auch heute noch benutzt.

Vorkommen. P findet sich in der Natur in zahlreichen Phosphaten, von denen der Apatit, $3Ca_3(PO_4)_2 + Ca(Cl_2, Fl_2)$ mit dem Phosphorit am wichtigsten ist. Für die P-Fabrikation ist bisher nur das Vorkommen von Calciumphosphat in den Knochen von Bedeutung gewesen; doch könnten auch die in der Natur häufiger vorkommenden mineralischen Phosphate einmal bei der P-Fabrikation in Betracht kommen. Auch der in den meisten Fe-Erzen enthaltene P, welcher sich in der Thomasschlacke (Nebenprodukt bei der Entphosphorung des Roheisens nach Thomas und Gilchrist) anreichert, dürfte dereinst ausgebeutet werden. (Nach L. Bell, W. J. **1872**. 22, enthält die jährliche Produktion von Cleveland-Eisen 30000 t P, welcher, in Düngerpräparate übergeführt, einen Werth von 6,3 Millionen Mark repräsentirt.)

Darstellung. Das Ausgangsmaterial bei der P-Darstellung sind gegenwärtig noch allgemein die Knochen. Dieselben enthalten etwa 25 bis 27 % Phosphorsäure als phosphorsauren Kalk, zum geringen Theil als phosphorsaure Magnesia, neben kohlensaurem Kalk, etwas Fluorcalcium, lösl. Salzen, wenig Fett und leimgebender Knochensubstanz (Osseïn). Nach Analysen von Berzelius, v. Bibra u. A. sind in den Knochen meist 53 bis 60 % Tricalciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$, 1 bis 2 % Trimagnesiumphosphat $Mg_3(PO_4)_2$, 30,5 bis 35 % organische Substanz (Fett und Osseïn) enthalten. In dem Körper eines erwachsenen Menschen kommen etwa 0.7 kg P vor. Noch reicher an phosphorsauren Salzen sind die gebrannten Knochen, deren Zusammensetzung z. B. gefunden wurde:

	I	II
Calciumkarbonat . . .	10,07 %	9,42 %
Trimagnesiumphosphat .	2,98	2,15
Tricalciumphosphat . .	83,07	84,39
Fluorcalcium	3,88	4,05

Das Verfahren der Darstellung von P aus Knochen hat zur Grundlage. dass Phosphorsäure in Glühhitze durch Kohle reduzirt wird. Da aber die in den Knochen enthaltenen Phosphate zum Theil gar nicht, zum Theil nur unvollständig durch Kohle zersetzt werden, so müssen sie zunächst eine Umwandlung erfahren. Phosphorsäure selbst gibt beim Glühen mit Kohle wenig oder keinen P, weil sie sich noch vor der Zersetzung verflüchtigt. Dagegen geben die sauren phosphorsauren Salze der Erdalkalien unter Entwickelung von CO und Abscheidung von H_2O zwei Drittel ihres P ab, während ein Drittel als Pyrophosphat zurückbleibt.

Scheele empfahl 1775 zur Gewinnung von P eine Lsg. von Knochenasche in warmer verd. HNO_3 mit H_2SO_4 zu mischen, den ausgefällten Gyps abzufiltr., die filtr. Lsg. mit Kohlenstaub zu mengen, einzudampfen und abzufiltr. Nicolas und Pelletier vereinfachten dieses Verfahren, indem sie die Knochenasche direkt mit heisser verdünnter H_2SO_4 zersetzten. Die bei diesem Prozess stattfindenden chemischen Vorgänge erklärten Fourcroy und Vauquelin 1797 in folgender Weise: Der phosphorsaure Kalk der Knochenasche wird durch H_2SO_4 in schwerlösl. $CaSO_4$ und lösl. Phosphorsäure zersetzt; indessen wird eine vollständige Zerlegung des phosphorsauren Kalks auch bei grossem Ueberschuss von H_2SO_4 nicht erreicht; die vom $CaSO_4$ abfiltr. Flüss. ist vielmehr immer eine Lsg. von phosphorsaurem Kalk in Phosphorsäure. Nach der gegenwärtigen Kenntniss der Phosphorsäure und ihrer Salze ist diese Erklärung so zu deuten: das Tricalciumphosphat der Knochen wird durch heisse konz. H_2SO_4 in ungelöst bleibendes $CaSO_4$ und lösl. Monocalciumphosphat zerlegt: $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_3)_2$. Wird die filtr. Lsg. mit Kohlenstaub gemengt eingedampft, so geht das Monocalciumphosphat unter Verlust von H_2O in Metaphosphat über: $CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$. Letzteres Salz wird in der Weissglut durch die beigemengte Kohle reduzirt, so dass zwei Drittel des P frei werden, ein Drittel als Tricalciumphosphat im Rückstande verbleibt: $3Ca(PO_3)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + 4P$. In Wirklichkeit gewinnt man erheblich weniger als zwei Drittel des P-Gehalts (nur 8 bis 11% von 13% P, die im Calciummetaphosphat enthalten sind). Das Auftreten von Phosphorwasserstoff namentlich zeigt an. dass Nebenprozesse stattfinden, welche sich der näheren Erforschung bisher entzogen haben.

Im Allgemeinen wird die P-Fabrikation noch gegenwärtig nach der von Nicolas und Pelletier angegebenen Methode betrieben, nur sind die einzelnen Operationen vereinfacht und durch Einführung passender Apparate erleichtert worden.

Das gewöhnliche Verfahren der P-Fabrikation zerfällt in folgende Prozesse:

1. Brennen und Zerkleinern der Knochen,
2. Zersetzen der Knochen durch H_2SO_4 zur Darstellung des Monocalciumphosphats,
3. Eindampfen der Lsg. von Monocalciumphosphat mit Kohle.
4. Destillation,
5. Raffination des P.

Das Brennen der Knochen ist nothwendig, um alle organischen Bestandtheile zu zerstören. Am besten verwendet man die festen

Knochen von Pferden, Ochsen, Schafen. Die leimgebenden Substanzen durch überhitzten Wasserdampf zu entziehen oder durch trockene Dest. NH_3 aus den N-haltigen Bestandtheilen zu gewinnen, ist gewöhnlich ohne Vortheil.

Das Brennen der Knochen wird in Schachtöfen ausgeführt, die gewöhnlich mit einem kegelförmigen eisernen Aufsatz mit Abzugsrohr für die übelriechenden Gase versehen sind. Ferner ist in dem Ofen ein beweglicher Rost angebracht. — Die Knochen werden von oben aufgeschüttet und durch ein auf dem Rost brennendes Holzfeuer entzündet; die organischen Bestandtheile der Knochen unterhalten das Feuer. Sind die anfangs schwarz gewordenen Knochen weiss gebrannt, so werden die Roststäbe entfernt, damit die Knochen in den unteren Theil des Ofens fallen. In den noch heissen Ofen wird sodann eine neue Charge eingetragen, deren Verbrennung sogleich beginnt, ohne dass neues Brennmaterial nothwendig wäre. — Man verwendet auch den Kalköfen ähnliche Schachtöfen, welche in der Höhe der Ofensohle eine verschliessbare Seitenöffnung haben, aus der die weiss gebrannten Knochen herausgezogen werden. — Bei der Verbrennung der Knochen entwickeln sich höchst übelriechende Gase, die aus dem Ofen entweichen und sehr lästig werden. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, hat Fleck einen Ofen konstruirt, in welchem die Gase vollständig verbrannt werden können (Fig. 132). In den Schacht *A* werden durch die mit einem

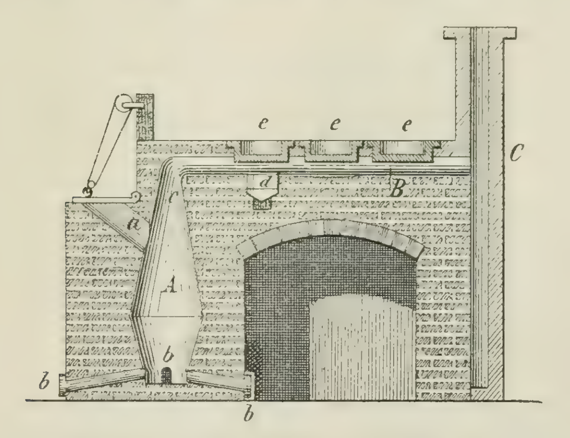


Fig. 132. Ofen zum Brennen der Knochen.

Deckel verschliessbare Oeffnung *a* die Knochen eingeschüttet und von den seitlich angebrachten Oeffnungen *bb* aus entzündet (durch ein Holzfeuer). Die sich entwickelnden Gase gehen durch den Fuchs *c* über ein auf dem Rost *d* brennendes Feuer, welches gleichzeitig zum Erhitzen der über dem Kanal *B* angebrachten Abdampfpfanne *ee* dient. — Die Gase gelangen auf diese Weise vollständig verbrannt in den Schornstein *C*. Die weissgebrannten Knochen werden durch die Oeffnung *b* entfernt. — Nach Fleck geben 100 kg frische Knochen 50 bis 55 kg weissgebrannte Knochen. Vor der Zersetzung mit H_2SO_4 werden dieselben in Mahl- oder Stampfwerken zerkleinert, am vortheilhaftesten zu Körnern von Linsengrösse.

Darstellung des Monocalciumphosphats. Die Zersetzung der weissgebrannten und zerkleinerten Knochen (Knochenasche) geschieht in hölzernen, mit Pb ausgelegten oder mit Theerasphalt überzogenen Bottichen von etwa 1,3 m Durchmesser, in denen 140 kg Knochenasche zersetzt werden können (Muspratt, l. c.).

Nach der Berechnung werden 100 Thle. Knochenasche zersetzt von: 55,5 Thln. reiner H_2SO_4 oder 73,63 Thln. H_2SO_4 von 66% (SG. 1,834), 85,68 Thln. H_2SO_4 von 60% (SG. 1,7047), 106,73 Thln. H_2SO_4 von 50% (SG. 1,5255). In der Praxis werden angewendet: auf 100 Thle. Knochenasche nach Graham 66, Leykauf 70, Fleck 73, Funke 90 Thle. englische H_2SO_4; gewöhnlich werden gleiche Theile Knochenasche und 60%ige H_2SO_4, d. h. 14% dieser H_2SO_4 über die berechnete Menge genommen.

Die Knochenasche wird in den oben beschriebenen Bottichen mit heissem H_2O übergossen und angerührt, dann setzt man die H_2SO_4 langsam unter Umrühren zu. Bei sorgfältigem Durcharbeiten des Breies ist nach 48 Stunden das Tricalciumphosphat zersetzt. Man rührt dann den Brei mit mehr H_2O an, lässt den entstandenen Niederschlag von $CaSO_4$ sich absetzen und zieht mittelst Heber die klare Lsg. von Monocalciumphosphat ab. Die Lsg., welche das SG. 1,05 bis 1,07 hat, wird zum Abdampfen in Bleipfannen gebracht, der Rückstand zweimal ausgelaugt, die erste Lauge ebenfalls in die Bleipfannen zum Abdampfen übergeleitet, die zweite, mit H_2SO_4 statt des H_2O gemischt, zum Aufschliessen neuer Mengen von Knochenasche benutzt. Um das $CaSO_4$ mit möglichst wenig H_2O und in kurzer Zeit auszuwaschen, verwendet man zuweilen terrassenförmig angelegte Auswaschständer, so dass die Lsg. vom oberen Ständer auf das $CaSO_4$ des tieferstehenden fliesst und dabei immer konzentrirter wird. Man hat beobachtet, dass die Zersetzung der Knochenasche im Winter langsamer als im Sommer und unvollständig vor sich geht; die Lsg. von Monocalciumphosphat enthält auch wegen der grösseren Löslichkeit des $CaSO_4$ in kaltem als in heissem H_2O im Winter mehr $CaSO_4$, wodurch die Fabrikation des P erschwert wird. Ferner bemerkt man den Uebelstand, dass die Produkte, welche aus solchen, im Winter bereiteten Lsgn. hervorgehen, beim Destilliren mit Kohle viel Phosphorwasserstoff und weniger guten P liefern. Deswegen ist die Zersetzung der Knochenasche mit H_2SO_4 vielfach in der Hitze vorgenommen worden (z. B. indem man heissen Wasserdampf in die Mischung von Knochenasche, H_2SO_4 und H_2O einströmen liess). Ausser der Zeitersparniss ist mit diesem Verfahren noch der Vortheil verbunden, dass die Lsg. wenig $CaSO_4$ enthält und heiss und konz. in die Bleipfannen gelangt.

Das Abdampfen der Monocalciumphosphatlsg. geschieht in Bleipfannen, welche auf einer mit Lehm überzogenen Eisenplatte stehen; die Pfannen werden von dem abziehenden Feuer der Knochenbrenn- oder Destilliröfen geheizt. Ist die Lsg. bis zum SG. 1,45 eingedampft, so wird sie von dem noch ausgeschiedenen $CaSO_4$ getrennt und mit 26 bis 27% grobem Holzkohlenpulver (auf 100 Thle. Lauge) in gusseisernen Kesseln über freiem Feuer zur Trockne gebracht. Die Masse besteht dann aus Monocalciumphosphat, Kohle und H_2O (von letzterem ca. 5 bis 6%). Dieser H_2O-Gehalt ist die Ursache für die Entstehung von Phosphorwasserstoff und Kohlenwasserstoffen, doch ist nach Fleck

bei einem H_2O-Gehalt von 5,5 % die P-Ausbeute grösser als bei geringerem. 100 Thle. Lsg. vom SG. 1,45 und 26 bis 27 Thle. Holzkohle geben etwa 77 Thle. Masse.

In dem folgenden Theil des Prozesses, der Destillation, wird das Monocalciumphosphat in Calciummetaphosphat übergeführt und aus dieser Verbindung sodann durch die Wirkung der Kohle P frei ge-



Fig. 133. Retorten zur Destillation des Phosphors.

macht, welcher durch Dest. abgeschieden wird. — Die Ausführung erfolgt ganz allgemein durch Erhitzen in Retorten aus feuerfestem Thon, deren Gestalt und Grösse indessen variirt. Die Retorten haben entweder die Form bauchiger Flaschen (ähnlich denen, welche zur Herstellung der Nordhäuser Schwefelsäure dienen) oder von Cylindern von 0,5 bis 1,2 m Länge und 0,1 bis 0,25 m Durchmesser (Fig. 133); letztere sind an der Seite mittelst eines Deckels verschliessbar, in dessen

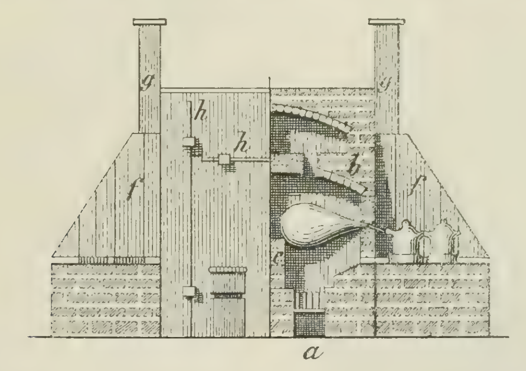


Fig. 134. Galeerenofen, links Ansicht, rechts Durchschnitt.

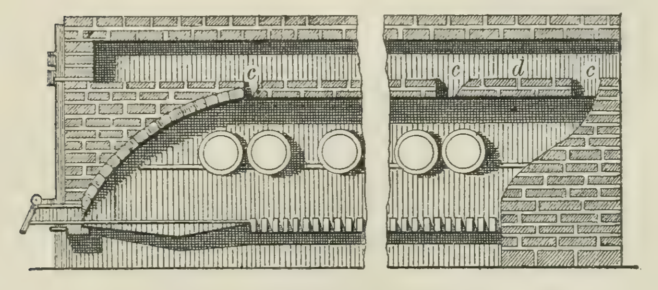


Fig. 135. Galeerenofen, Längsschnitt.

mittlerer Oeffnung ein abzunehmendes, in die Vorlage mündendes Thonrohr angebracht ist; solche Cylinder lassen sich leicht füllen und entleeren.

Die Retorten liegen gewöhnlich in grösserer Anzahl in sogen. Galeerenöfen; in Frankreich werden auch kleine viereckige und gewölbte Oefen für zwei Retorten verwendet. Die Oefen müssen aus feuerfesten Steinen mit in der Hitze nicht zu leicht verglasendem Mörtel erbaut sein.

Von den Galeerenöfen sind zwei Arten im Gebrauch. Der von Payen empfohlene nimmt 10 bis 36 in zwei Reihen liegende Retorten auf. Ein Ofen dieser Art ist in Fig. 134 und 135 abgebildet; erstere Figur zeigt die Vorderansicht des zur Hälfte geöffneten Ofens, die zweite seinen Längendurchschnitt. Der Ofen ist durch mehrere, der Länge, Breite und Höhe nach ihn durchziehende eiserne Stangen *h* befestigt; er enthält zwei Feuerungen, jede mit eigenem Rost und Aschenfall *a*; beide sind durch die Mauer *e* von einander getrennt. Die Verbrennungsgase entweichen durch die über jedem Retortenpaar angebrachten, nach hinten sich erweiternden (zur Regulirung der Zugluft) Füchse *c* in den Zug *d*, dann zur Ausnutzung der Wärme unterhalb einiger hinter dem Ofen angebrachter Abdampfpfannen in den Schornstein. Auf der Seitenkante der Mauer *e* ruhen die hinteren unteren Enden der Retorten, zwischen denen ein Raum von 12 bis 15 cm frei bleibt, so dass die Flammen die Retorten frei bespülen. Der Hals oder das Rohr der Retorte geht an der Seite durch eine Oeffnung *b*, welche nur lose vermauert ist, hindurch und steht mit der Vorlage in Verbindung. Die früher in Deutschland bestehenden P-Fabriken enthielten Oefen, in welchen sich 42 Retorten in zwei Reihen neben und 2 bis 3 Reihen über einander befanden (s. Fig. 136, welche einen solchen Ofen im Durchschnitt zeigt). Beide Arten von Oefen können nur mit Holz oder Torf geheizt werden; für Steinkohlen- und Koksfeuerung sind von Fleck Oefen mit mehreren, durch Mauern getrennten Feuerräumen empfohlen worden.

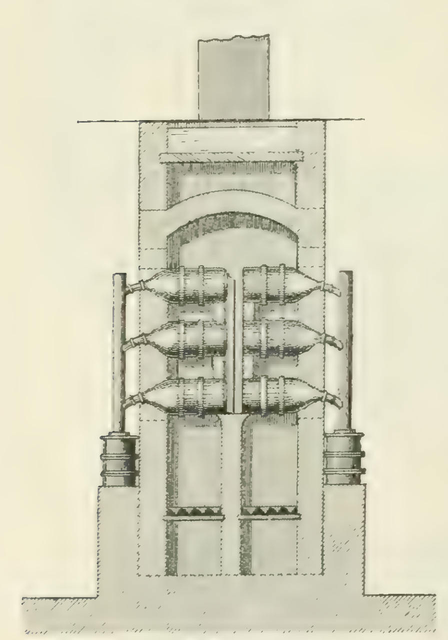
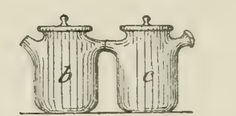


Fig. 136. Aelterer deutscher Galeerenofen.

Die Vorlagen wurden früher zuweilen aus Cu oder Glas gefertigt; gegenwärtig findet man nur solche aus gebranntem oder glasirtem Thon von sehr verschiedener Gestalt. Die topfförmigen (Fig. 137 *bc*) sind etwa 0,17 m hoch, 0,12 m breit, durch Deckel, welche mit Lehm aufgekittet werden, verschliessbar und bis an das nach oben ausgehende Rohr mit H_2O gefüllt. Durch dieses Rohr ist ein Paar der Vorlagen unter einander und mit dem Retortenhalse verbunden; das freie Rohr der Vorlage *c* endigt in einem durchlöcherten Knopf, aus welchem die bei der Dest. mit übergehenden Gase (CO etc.) entweichen. Die haubenförmigen Vorlagen (Fig. 138 *b c*) sind

etwa 0.18 m hoch, 0,15 m breit und stehen in einem mit H_2O gefüllten, ca. 0,01 m hohen Untersatze. Diese Vorlagen sind ebenfalls unter einander verbunden; sie haben den Vortheil, dass der im Untersatz sich ansammelnde P leicht herausgenommen werden kann, während man bei den topfförmigen Vorlagen den Deckel abschlagen muss.



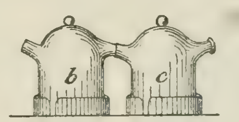


Fig. 137 und 138. Vorlagen.

Zu den Oefen, in denen zwei bis drei Retorten über einander sich befinden, gehören Vorlagen, wie sie Fig. 139 darstellt. Die Vorstösse *r* verbinden die Retortenhälse mit dem abwärts gehenden Rohr *o*. Die Destillationsprodukte gelangen in die drei mit etwas H_2O gefüllten Abtheilungen der Vorlage, in welchen sich der P ansammelt, während die Gase aus der untersten Abtheilung durch eine Seitenöffnung in die Luft entweichen, wo sie sich entzünden. Die muffelartigen Vorlagen (nach Fleck) sind unten offene Thongefässe von über 1 m Länge, die ebenfalls zu zweien vereinigt sind. Die Destillationsprodukte treten am oberen Ende der dem Ofen zunächst stehenden Vorlage ein, aus der zweiten entweichen die Gase durch eine seitliche Oeffnung. Beide Vorlagen stehen in einer gemeinschaftlichen Rinne, durch welche fortwährend H_2O fliesst. Der Wasserstrom tritt durch grundständige schmale Oeffnungen in die Vorlage ein und durch gegenüberliegende, etwas höher angebrachte wieder heraus. Der überdest. P setzt sich unterhalb der letztgenannten Oeffnung ab.

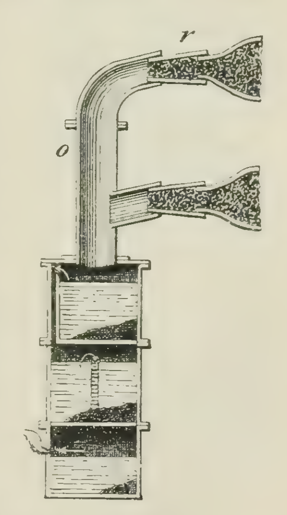


Fig. 139. Vorlage.

Während des Destillirens entweichen stets Gase aus der Vorlage, welche auf die Gesundheit der Arbeiter nachtheilig wirken; um sie zu entfernen, sind die an einer Ofenlänge aufgestellten Vorlagen mit einem nach oben aufzuschlagenden Holzdach *f* (Fig. 134) versehen, aus deren Mitte ein Rauchfang *g* mit Holzwänden die Gase durch das Dach nach aussen führt.

Vor dem Füllen werden die Retorten mit einem dünnen, mit etwas Pferdemist gemengten Lehmbrei oder mit Boraxlsg. gemengtem Kalkbrei bestrichen und gut getrocknet. Die Charge (6 bis 9 kg) wird in Pulverform, in die cylinderförmigen Retorten auch in festen zusammengepressten Stücken eingetragen. Der Deckel wird dann mit Lehm an die Retorte gekittet, die Oeffnung in den vorderen Ofenraum um den Retortenhals herum mit Ziegeln zugesetzt und mit Lehm bestrichen.

Während der Ofen langsam angeheizt wird, legt man die mit H_2O gefüllten Vorlagen vor. In jede Vorlage wird ein kleiner, an

einem Draht befestigter Blechlöffel eingesetzt, um den in der Vorlage sich verdichtenden P aufzunehmen. Nach einigen Stunden verstärkter Feuerung glühen die Retorten, das in der Masse enthaltene H_2O hat sich verflüchtigt, zum Theil mit der Kohle zu H und CO umgesetzt, auch entweicht SO_2; es erscheinen selbstentzündliche Gase, die aus CO und Phosphorwasserstoff, vielleicht auch mit P-Dampf gemischt, bestehen; sie brennen anfänglich mit hellleuchtender weisser, später mit bläulich-grüner Flamme. Jetzt verkittet man die Fugen zwischen Vorlagen und Retorten mit fettem Lehm und lässt nur eine kleine Oeffnung am Retortenhalse, die man zum Austritt der Gase mittelst eines Drahtes offen erhält. Sobald an dieser Fuge etwas rothe Masse (amorpher P) sich ansetzt, beginnt die Dest. des P. Die Fuge wird dadurch verengt oder verstopft, so dass in der Vorlage selbstentzündliche Blasen erscheinen. Man setzt nunmehr die oben erwähnten Blechlöffel so in die Vorlage ein, dass der sich verdichtende P hineintropft. Aus der Menge P, die in einem gewissen Zeitraum in dem Löffel sich ansammelt, kann man den Gang der Dest. beurtheilen; man braucht nur von Zeit zu Zeit den Löffel mittelst des Drahtes so weit emporzuheben, dass man den Inhalt sieht, dann unter dem Wasserspiegel auszuleeren und eine neue P-Menge in dem Löffel aufzufangen. Während der Dest. entweichen fortwährend brennbare Gase aus der Fuge am Retortenhalse oder der Oeffnung in der Vorlage. Nach 24 Stdn. ist die blaue Flamme der brennenden Gase merklich kleiner geworden, nach 36 Stdn. ist sie ganz erloschen, nach 46 Stdn., wenn fast Weissglühhitze erreicht ist, gehen nur noch sehr geringe Mengen P über, so dass weiteres Feuern nicht mehr lohnt. Man lässt das Feuer erlöschen, nimmt die Vorlagen von den Retorten ab und entfernt den P aus der Vorlage durch Auskratzen mit einem spatelförmigen Instrument. Ist der Ofen vollständig erkaltet, so wird er aufgebrochen, die Retorten werden herausgenommen und mit neuer Masse beschickt, oft auch weggeworfen, nachdem man sich überzeugt hat, dass der Inhalt ausgeschürt ist, d. h. kein unzersetztes Monocalciumphosphat mehr enthält, was man daran erkennt, dass die Bruchflächen der schwarzen Körner weiss erscheinen.

Ueber Abänderungen des beschriebenen Verfahrens s. Barbe und Lencauchez (Bl. 1876. XXV, Nr. 7. 335; W. J. 22. 439).

Der erhaltene rohe P (nach Fleck 15,4 % der angewandten Knochenasche), welcher sich hauptsächlich in der ersten Vorlage findet, ist durch Beimengungen von Siliciumphosphor, Phosphorcarburet, amorphem P braun, roth, schwarz und weiss gefärbt. Namentlich in der zweiten Vorlage erscheint der P als eine gelbrothe, schwammige, auf H_2O schwimmende Masse, die zum Theil aus oxydirtem P bestehen soll.

Raffination des rohen Phosphors. Die Reinigung des rohen P geschieht gewöhnlich auf mechanischem Wege. Früher verfuhr man in der Weise, dass man den geschmolzenen P durch sämischgares Leder presste. Der rohe P wurde in sämischgares Leder eingeschlagen und der erhaltene Beutel auf einen kupfernen Durchschlag gelegt, welcher sich in einem Gefäss mit H_2O von 50 bis 60° befand (s. Fig. 140). Sobald der P geschmolzen war, drückte man mit einer, unten mit halbkugeliger Holzplatte versehenen Pressstange *E*, welche durch den

Hebel *G* bewegt wird, den P durch das Leder hindurch. In Frankreich verwandte man auch statt des Leders poröse Steinplatten (Chamottemasse). In neuerer Zeit wird der P daselbst auch durch Filtration über grobgepulverte Knochenkohle gereinigt. Die Kohle wird in einem Gefäss (Fig. 141 und 142) mit durchlöchertem Boden 6 bis 10 cm hoch

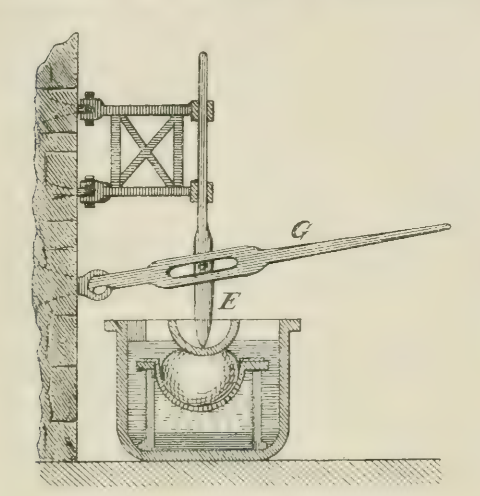


Fig. 140. Apparat zur Raffination des Phosphors durch Pressung.

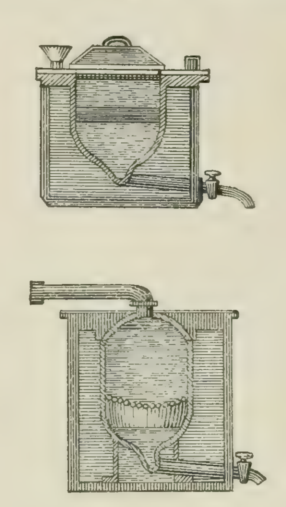


Fig. 141 u. 142. Apparat zur Reinigung des Phosphors durch Filtration.

ausgebreitet und das Gefäss zu zwei Dritteln mit Wasser gefüllt, dessen T. mittelst eines Wasserbades auf 60° erhalten wird. Der in das Gefäss gebrachte rohe P schmilzt, geht durch die Knochenkohle hindurch und fliesst durch ein mit einem Hahn versehenes Rohr in ein ähnliches Gefäss (Fig. 142), das ebenfalls mit Wasser von 60° gefüllt ist. In letzterem befindet sich ein mit sämischgarem Leder bedeckter durchlöcherter Boden, durch welchen der geschmolzene P mittelst Wasserdruck gepresst wird. Der gereinigte P fliesst dann durch ein Abflussrohr ab.

Die Raffination des P wird jetzt gewöhnlich durch Dest. bewirkt. Man schmilzt den rohen P in einem kupfernen Kessel unter H_2O, mengt ihn mit 12 bis 15% seines Gewichts angefeuchtetem Sand (um die Entzündung des P bei den folgenden Operationen zu verhindern) und füllt in gusseiserne Retorten. Letztere sind jede für sich in einen Ofen eingemauert; die vordere Oeffnung um den Retortenhals ist mit Steinen versetzt. Das Ende des Retortenhalses taucht 15 bis 20 mm tief in H_2O, das sich in einem vor dem Ofen aufgestellten Kübel befindet. Die Retorten werden anfangs nur mässig erw., um das im rohen P enthaltene H_2O möglichst zu entfernen, das zur Bildung von Phosphorwasserstoff Veranlassung geben kann. Gleichwohl ist die Entstehung dieses Gases nicht ganz zu verhindern. Es ist darauf zu achten, dass der Retortenhals nicht zu tief in das H_2O taucht, wodurch ein Zurücksteigen des H_2O in die Retorte veranlasst werden könnte. Der zuerst übergehende P gleicht dem gebleichten Wachs, der später auftretende ist gelbroth, der zuletzt überdestillirende roth und noch so stark ver-

unreinigt, dass er einer neuen Dest. unterworfen werden muss. Die Ausbeute an reinem, wachsähnlichem P ist von der Art der Erhitzung abhängig: je gleichmässiger die Erwärmung, desto günstiger der Erfolg. — Der Verlust beim Destilliren beträgt 10 bis 15 %, die Ausbeute an reinem P nach Fleck 8, nach Payen 8 bis 10, nach Gentele 9 bis 11 % der angewendeten Menge Knochenasche. In einer französischen Fabrik (Ch. Violet bei Paris) wird der rohe P auf chemischem Wege gereinigt, indem man ihn unter H_2O schmilzt und auf 100 kg Rohphosphor eine Mischung von 3,5 kg H_2SO_4 und 3,5 kg Kaliumbichromat unter Umrühren zusetzt. Die Flüss. färbt sich schnell grün, und der darunter befindliche P wird fast farblos und durchscheinend. Der Verlust an P soll nur 4 % betragen.

Das Formen des Phosphors. Die bequemste und gebräuchlichste Form für den P sind lange, dünne Stangen, selten werden Scheiben oder Körner hergestellt. Um P in Stangen zu formen, verfuhr man früher in folgender Weise: Man saugte den geschmolzenen P mit dem Munde in ein Glasrohr ein, schloss die Röhre mit dem Finger und tauchte sie rasch in kaltes H_2O. Der P erstarrte schnell und wurde mit einem Holz- oder Glasstab aus der Röhre herausgeschoben. In französischen Fabriken findet das Verfahren noch heute mit der Aenderung Anwendung, dass jede Glasröhre mit einem eisernen Saugrohr versehen ist, in dessen Mitte sich ein Hahn befindet. Nachdem die Röhre vollgesaugt ist (wozu in neuerer Zeit auch Wassersauggebläse nach Bunsen verwendet werden), wird der Hahn geschlossen, das Rohr in kaltes H_2O getaucht und zuletzt die P-Stange mittelst eines Drahtes entfernt. Man kann auf diese Weise täglich über 100 kg P in Stangenform bringen. Seubert empfahl den Apparat, der in Fig. 143 abgebildet ist. *D* ist ein eingemauerter kupferner

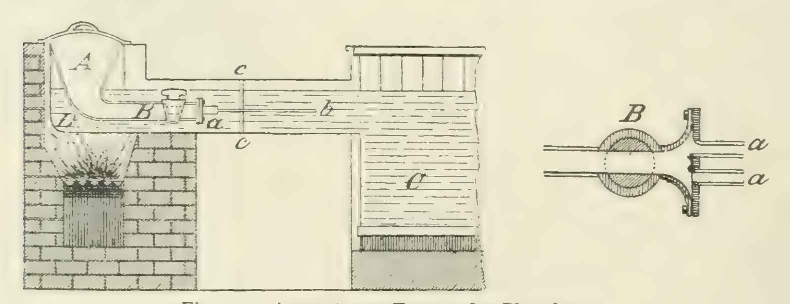


Fig. 143. Apparat zum Formen des Phosphors.

Kessel, aus welchem seitlich ein Kupferrohr in den Wasserbehälter *C* führt. Das trichterähnliche Gefäss *A* (aus getriebenem Cu) mit der horizontalen Röhre *B* ist zur Aufnahme des P bestimmt und fasst 8 bis 10 kg. Die horizontale Röhre *B* erweitert sich an einem Ende, in welchem zwei auf einer Kupferplatte liegende Glasröhren *ab* befestigt sind. *c* ist eine hölzerne Scheidewand, welche die Mischung des Wassers in beiden Theilen des Canals verhindert. Wird der P in dem Kessel *A* geschmolzen, so tritt, wenn man den Hahn in *B* öffnet, geschmolzener P in die Glasröhre *ab* und erstarrt daselbst durch die Einwirkung des kalten H_2O. Die Stangen von erstarrtem P werden abwechselnd aus

der einen und der andern Röhre herausgezogen und abgeschnitten, wonach aus dem Kessel wieder geschmolzener P in die Röhren eintritt. Nach Seubert sollen bei diesem Verfahren stündlich 30 bis 40 kg P in Stangenform gebracht werden können, nach Fleck dagegen sollen auch unter den vortheilhaftesten Bedingungen der T. in 6 Stunden nur 50 kg geformt werden.

Um P in Körnerform herzustellen, kann man ebenfalls Seubert's Apparat benutzen; man lässt den geschmolzenen P tropfenweise in kaltes H_2O fliessen, das mit einer 6 bis 8 cm hohen Schicht heissen H_2O bedeckt ist.

Eine feine Körnung des P erreicht man auch, wenn man ihn, unter H_2O geschmolzen, unter fortwährendem Schütteln erkalten lässt, noch besser, wenn man nach Casaseca statt des H_2O Alk. vom SG. 0.843, nach Böttger frischen Menschenharn oder eine wässerige Harnstofflsg., nach Blondlot ges. Salzlsg. oder Zuckerlsg. verwendet.

Der P wird, mit etwas H_2O übergossen, in Büchsen aus Weissblech verpackt; die Büchsen sind mit Sorgfalt zu verlöthen (sie dürfen nach sorgfältigem Abtrocknen, auf Fliesspapier gesetzt, keinen feuchten Fleck erzeugen) und werden in Kisten oder Fässern aus Buchenholz transportirt.

Albright and Wilson bei Birmingham bringen den P in Scheiben, die aus keilförmigen Stücken zusammengesetzt sind, in den Handel.

Andere Darstellungsmethoden des Phosphors. Das eben beschriebene Verfahren der P-Darstellung ist ziemlich umständlich und liefert eine zu geringe Ausbeute (in Anbetracht des P-Gehalts der Knochen). Vorschläge zur Verbesserung der bisher allgemein üblichen Methode sind seit langer Zeit gemacht worden, aber keiner hat die Erwartungen befriedigt. Berzelius, später Fourcroy und Vauquelin empfahlen, die aus Knochenasche (mittelst HNO_3) erhaltene Lsg. von Monocalciumphosphat mit Bleizuckerlsg. zu fällen und den Niederschlag von Bleiphosphat mit einem Sechstel des Gewichts Kohlenpulver gemischt zu dest. Aehnlich ist der Vorschlag von Minary und Soudry (1865), aus den Knochen erst Ferriphosphat darzustellen und dieses mit Kohle zu dest. Gerland, später auch Bobinnière wollten Knochenasche durch eine wässerige Lsg. von SO_2 zersetzen, durch Erwärmen das Calciumphosphat abscheiden und zugleich SO_2 in einem Koksthurm für weiteren Gebrauch auffangen. Mehrmals ist versucht worden, aus der Knochenasche direkt, ohne vorhergehende Bildung von Monocalciumphosphat, P darzustellen. Nach Wöhler geben schwarzgebrannte Knochen, mit der Hälfte ihres Gewichts feinem Quarzsand und etwas Kohle gemengt, in feuerfesten Thoncylindern bei sehr hoher T. geglüht, Calciumsilicat und Phosphorsäure, die mit Kohle unter CO-Entwickelung P liefert. Dieses und ähnliche Verfahren haben sich für fabrikmässige P-Gewinnung wenig geeignet gezeigt, weil die Zersetzung der Knochen nur in sehr hoher T. und auch dann nicht vollständig erfolgt, die Ausbeute deswegen gering ist (Aubertin und Bobliquet, Mon. scient. **1869**. 173; W. J. **15**. 223). Aussichtsreicher soll ein Verfahren sein, das Claude Brisson im Grossbetrieb zur Anwendung gebracht hat (Technologiste **1869**. Decbr. 126; Polyt. Cbl. **1870**.

406; W. J. 16. 200). Es wird Knochenasche (oder Phosphat) mit Soda, Koks und Sand gemischt und in einem Schachtofen mit Gebläse geschmolzen. Der Zusatz von Soda bezweckt, dass ein Doppelsilikat von Natron und Kalk entsteht, welches leichter schmelzbar ist, als der kieselsaure Kalk allein. Der obere Theil des Ofens wird nach der Füllung durch ein konisches Ventil dicht verschlossen; unterhalb desselben münden seitlich Röhren ein, welche in Kondensationsgefässe führen. Im oberen Theil des Ofens sammeln sich P-Dampf enthaltende Gase, welche durch das H_2O der Kondensationsgefässe streichen; in diesen verdichtet sich der P-Dampf. Hauptschwierigkeit bei diesem Verfahren ist, die Luft so vollkommen auszuschliessen, dass der frei werdende P unverändert bleibt.

Um allen in den Knochen enthaltenen P zu gewinnen, schlug Cari-Motrand vor, ein inniges Gemenge von gleichen Theilen Knochenasche und Holzkohlenpulver in einem Porzellanrohr zum Rothglühen zu erh. und trocknen HCl darüber zu leiten; es entstehen $CaCl_2$, CO und P, welcher dampfförmig durch die übrigen Gase und überschüssigen HCl fortgerissen wird und sich in einer Vorlage verdichtet. Trockenes Cl soll denselben Erfolg geben wie HCl. Das Verfahren ist vielleicht für fabrikmässigen Betrieb gewinnbringend.

Fleck hat vorgeschlagen, die P- mit der Leimfabrikation zu vereinigen. Die Möglichkeit, den Leim der Knochen von den phosphorsauren Salzen abzuscheiden, beruht auf der Löslichkeit von Tricalciumphosphat in HCl. Nach der Theorie werden 156 Thle. Tricalciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ von 73 Thln. HCl gelöst, und es entstehen 111 Thle. $CaCl_2$, 100 Thle. Monocalciumphosphat und 18 Thle. H_2O. Aus Monocalciumphosphat wird nach dem oben beschriebenen Prozess der P gewonnen. Eine Bedeutung hat dieses Verfahren dadurch, dass die Rückstände von der Dest. wieder zur Verarbeitung kommen können und es auf diese Weise möglich wird, den ganzen P-Gehalt der Knochen auszubeuten. Wird nämlich das von der Dest. zurückbleibende Gemisch von Tricalciumphosphat und Kohle eingeäschert, und in konz. HCl gelöst, so erhält man nach dem Eindampfen dieser Lsg. von neuem Monocalciumphosphat, das, mit Kohle gemischt und erh., eine zweite Portion P liefert, und so fort. Die Abscheidung des Leims aus den Knochen geschieht in folgender Weise: Die zerkleinerten und von Fett befreiten Knochen werden der Einwirkung von HCl, zuerst von 7° Bé., dann von 30° Bé. bis zur völligen Erweichung ausgesetzt. Der Auszug mit HCl von 7° Bé. enthält das Monocalciumphosphat nebst $CaCl_2$; die mit der HCl von 30° Bé. erhaltene Flüss. wird mit der zur Auslaugung frischer Knochen dienenden HCl vermischt. Das Abdampfen der Lsg. von Monocalciumphosphat kann nur in schwer zu beschaffenden Thongefässen, nicht, wie gewöhnlich, in Bleigefässen geschehen, ein Umstand, welcher die Anwendbarkeit des Fleck'schen Verfahrens ungünstig beeinflusst.

Es ist wahrscheinlich, dass an der beschriebenen Methode der Darstellung des P aus Knochen nichts Wesentliches geändert werden wird. Dagegen ist es wohl möglich, dass als Ausgangsmaterial statt der theuren Knochen die billigeren P-haltigen Mineralien, die Phosphorite, allgemeiner verwendet werden. In England (Birmingham) ist bereits damit begonnen worden. Townsend (Bl. 1877. XXVII. Nr. 2.

96; B. 1877. 227) stellte P aus Mineralphosphaten dar, indem er sie mit einem Viertel des Gewichts Kohlenpulver unter Zusatz eines Flussmittels (Kochsalz oder Borax) in Retorten bis auf etwa 1600° erhitzte. Der überdestillirende P wurde in der gewöhnlichen Weise aufgefangen. Readman hat das folgende Verfahren eingeführt (Ch. N. 39. Nr. 1010. 147; Ch. Ind. 1879. Nr. 5. 162; Wagner's Jahresb. 25. 338; Soc. 1890. 163, 473; Wagner's Jahresb. 36. 516): Die gemahlenen Phosphate werden in grossen Holzbottichen mit Kammersäure (vom SG. 1,55) unter Einleiten von Wasserdampf zersetzt. Ein Ueberschuss von Säure ist möglichst zu vermeiden. Die Phosphorsäure wird in Filterkästen von dem ausgeschiedenen Gyps (welcher noch etwas Calciumphosphat enthält) getrennt und in hölzernen oder mit Pb ausgelegten eisernen Gefässen verdampft, wobei sich wieder Gyps ausscheidet. Die syrupdicke Flüss. (mit einem Gehalt von etwa 62 % P_2O_5) wird nun mit Holzkohle oder Koks (bis 25 %) gemischt und in eisernen Kesseln oder Retortenöfen getrocknet, bis H_2O, SO_2 und Kohlenwasserstoffe ausgetrieben sind. Die Dest. der zurückbleibenden Masse wird in kleinen flaschenförmigen Thonretorten (von 90 cm Länge und 28 cm Weite im Lichten) ausgeführt. Die Retorten liegen in einem den belgischen Zinköfen ähnlichen Ofen in zwei über einander liegenden Reihen zu sieben Stück an jeder Seite des Ofens. Die Mündungen der Retorten sind mittelst 15 cm weiter schmiedeeiserner oder kupferner Röhren mit den Vorlagen verbunden, die Verbindungsstellen mit Thon verstrichen. Die Kondensationströge enthalten heisses H_2O, damit der P geschmolzen bleibt und ausgeschöpft werden kann. Die Dauer einer Dest. beträgt etwa 15 Stunden. Der erhaltene, sehr unreine P hat eine dunkelbraune Farbe und wird mittelst Kaliumbichromatlsg. und H_2SO_4 gereinigt (s. oben). Readman empfiehlt auch, Phosphate mit Sand und Kohle in Retorten auf sehr hohe T. zu erhitzen, wobei der grösste Theil des P gewonnen werden soll; ferner Phosphorsäure oder Phosphate, mit Kohle gemischt, im elektrischen Schmelzofen (mit zwei Kohlenspitzen als Elektroden) zu zersetzen.

Neuerdings hat Rossel gefunden, dass Metaphosphorsäure und die Alkalisalze derselben, erhalten durch Erhitzen der gewöhnlichen (Ortho-) Phosphorsäure resp. deren Monophosphate, von gewissen Metallen, namentlich Al und Zn-Staub, bei schwacher Rothglut reduzirt werden und P-Dampf entweicht; eine Darstellungsweise, die vielleicht auch in der Technik mit Erfolg angewendet werden kann.

Eigenschaften. P, AG. 31, ist, wenn er unter H_2O aufbewahrt und vor der Einwirkung des Lichtes geschützt wird, fast vollkommen farblos und durchsichtig, meist aber gelblich gefärbt und durchscheinend, wachsglänzend. SG. 1,83 bis 1,84. Bei mittlerer T. ist er weich wie Wachs, in der Kälte spröde. Der S. liegt zwischen 44 und 45°, bei langsamem Erkalten bleibt der geschmolzene P zuweilen im Zustande der Ueberschmelzung, namentlich unter alkalischer Flüss. Siedet bei 294°, verdampft aber schon bei gewöhnlicher T. merklich. In H_2O ist er unlösl., in Alk. und Ae. sehr schwerlösl., leicht dagegen in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Benzol, Chloroform und Phosphorchlorid; in geringer Menge wird er auch von fetten und ätherischen Oelen gelöst. Er leuchtet an der Luft im Dunkeln unter Oxydation zu phosphoriger Säure, Entwickelung eines knoblauchartigen Geruches und Bildung weisser Nebel. Bei 75° entzündet er sich an der Luft und verbrennt zu weissem Phosphorsäureanhydrid. P. ist sehr giftig. — Verunreinigungen des im Handel vorkommenden P sind: S, As (von der zur Zersetzung der Knochen dienenden H_2SO_4 herrührend), zuweilen auch etwas Ca.

Verwendung. Die grösste Menge P findet zur Herstellung von Zündmitteln Verwendung, ziemlich erheblich ist auch der Verbrauch zur Bereitung von Phosphorbronze. Man benutzt P ferner zur Bereitung von Theerfarbstoffen, zur Darstellung von Phosphorsäure, phosphorsauren Salzen und anderen P-Verbindungen.

Rother oder amorpher Phosphor.

Gewöhnlicher P wandelt sich durch Einwirkung der Wärme und des Lichtes, auch durch Elektricität in eine röthlich gefärbte, allotropische Modifikation um (Kopp 1844; v. Schrötter 1848). Die Bildung dieser, auch als amorpher P bezeichneten Modifikation geht am leichtesten vor sich, wenn man den gewöhnlichen P bei Abschluss von Luft und H_2O längere Zeit auf etwa 250° erh., bei Gegenwart gewisser Stoffe, z. B. J, schon bei 200° und noch niedrigerer T. Der rothe amorphe P zeigt den für die Behandlungsweise wichtigen Unterschied vom gewöhnlichen P, dass er an der Luft unverändert bleibt und nicht giftig ist, dabei aber doch die für die Technik wichtigen Eigenschaften des gewöhnlichen P (z. B. Verwendbarkeit für Zündmittel) besitzt. Deswegen wird in der Technik der gewöhnliche gelbe vielfach durch rothen P ersetzt.

Zur Umwandlung des gelben (oder krystallinischen) P in den rothen benutzt man den von Albright in Birmingham angegebenen Apparat (Fig. 144). Ein eisernes Gefäss mit einem Behälter aus Glas oder

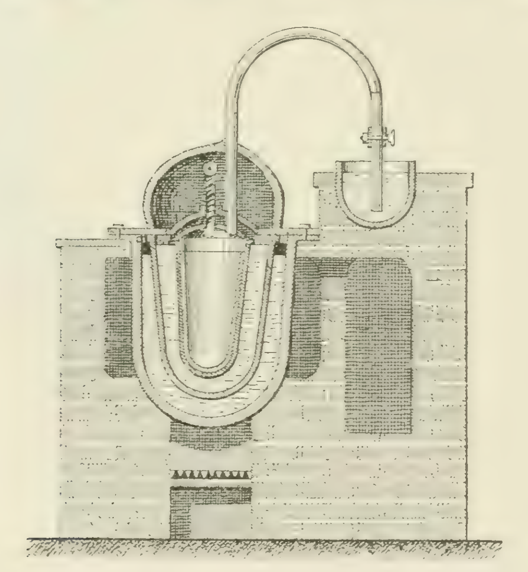


Fig. 144. Apparat zur Darstellung von rothem Phosphor.

Porzellan steht in einem Sandbad, welches von einem zweiten Sandbad umgeben ist (man verwendet zur Füllung statt Sand auch eine Legirung von gleichen Theilen Sn und Pb). Das eiserne Gefäss kann durch einen aufzuschraubenden Deckel verschlossen werden. Durch den Deckel geht ein mit einem Hahn versehenes gebogenes Rohr, dessen anderer Schenkel in ein mit H_2O oder Hg (mit einer Schicht H_2O bedeckt) gefülltes Gefäss taucht. Das eiserne Gefäss wird bis auf fünf Sechstel mit Stückchen gewöhnlichen P gefüllt und dann auf 230 bis 250° erh. Die über dem P befindliche Luft entweicht dabei durch das Rohr. Man schliesst jetzt den Hahn und setzt das Erhitzen fort, bis

die Umwandlung in amorphen P sich vollzogen hat (gewöhnlich nach 10 Tagen). Da bei noch so lange dauernder Erhitzung dem rothen P immer noch etwas gewöhnlicher beigemengt ist, so reibt man das aus dem eisernen Gefäss entfernte Produkt unter H_2O zu einem feinen Brei und kocht ihn mit Natronlauge, welche den gewöhnlichen P löst und unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas in lösl. unterphosphorigsaures Natron überführt. Das Sieden wird unter zeitweiliger Erneuerung der Natronlauge fortgesetzt, bis der Geruch nach Phosphorwasserstoff vollständig verschwunden ist. Das zurückbleibende Pulver wird durch Waschen gereinigt und getrocknet. Noch leichter kann man die Entfernung des gewöhnlichen P durch Schwefelkohlenstoff, in welchem der rothe P unlösl., bewirken: ein Verfahren, das wegen der Leichtentzündlichkeit des Schwefelkohlenstoffs indessen weniger zur Anwendung kommt. Man digerirt den rothen P mit Schwefelkohlenstoff und filtr.: die Lsg. hinterlässt beim Destilliren gewöhnlichen P und liefert allen Schwefelkohlenstoff wieder. — Nicklès empfiehlt, den rothen P mit einer Chlorcalciumlsg. vom SG. 1,95 zu schütteln und stehen zu lassen. Der gewöhnliche P, dessen SG. 1,83 ist, scheidet sich auf der Oberfläche der Lsg. ab, während der rothe P vom SG. 2,1 zu Boden sinkt. — Nach dem Vorschlage von Böttger kann man auch das Pulver mit einer Lsg. von Kupfervitriol behandeln, welcher nur mit dem gewöhnlichen, nicht aber mit dem rothen P Phosphorkupfer bildet.

Coignet (in Lyon) verwendet zur Darstellung von rothem P gusseiserne Kessel, die in einem Ofen direkt über Kohlenfeuer stehen. In dem Deckel befinden sich Thermometer und ein oben offenes Rohr für den Austritt der Gase. Im Betriebe muss darauf geachtet werden, dass die T. im Kessel immer 260° ist und nur schwache Gasentwickelung stattfindet.

Eigenschaften. Glanzloses, scharlach- bis carmoisinrothes Pulver oder eine röthlichbraune, oft metallisch glänzende, spröde Masse. SG. meist 2,1, hängt aber von der T. bei der Darstellung ab. Er ist in Schwefelkohlenstoff unlösl. und bleibt an der Luft unverändert. Unter Luftabschluss erh., wird er bei 260° zum Theil dampfförmig, bei 290°, dem Sied. des gewöhnlichen P, geht er wieder in letzteren über. Gegen Oxydationsmittel ist er viel weniger reaktionsfähig, als gewöhnlicher P. Mit Kaliumchromat zusammengerieben, entzündet er sich ohne Explosion, verbrennt mit Salpeter nicht beim blossen Zusammenreiben, sondern erst beim Erwärmen, verpufft dagegen mit Kaliumchlorat heftig, auch mit Bleisuperoxyd beim Erwärmen.

Prüfung. Verunreinigungen des rothen P sind ausser gewöhnlichem P und etwas phosphoriger Säure stets noch Graphit (aus den eisernen Gefässen stammend, in welchen er dargestellt wurde), im Ganzen mit Einschluss des H_2O ca. 4,5%. Fresenius und Luck fanden in einem rothen amorphen P des Handels:

Rothen Phosphor . . .	92,63%	Phosphorsäure	0,880%
Gewöhnlichen Phosphor	0,56	H_2O und Verunreinigungen	4,622
Phosphorige Säure . .	1,308		

Die Bestimmung des Gehalts an gewöhnlichem und amorphem P geschieht nach Fresenius und Luck (Fr. **1872**. 63; Pol. C. **1872**. 1032; Ch. C. **1872**. 1023) in der Weise, dass man das ausgewaschene Produkt mit rauchender HNO_3 zu Phosphorsäure oxydirt, deren Menge in der Lösg. als $MgNH_4PO_4$ bestimmt und daraus die Menge des P (gewöhnlicher + amorpher) berechnet. Einen anderen Theil des Produkts zieht man mit Schwefelkohlenstoff aus, welcher nur gewöhnlichen P löst, und bestimmt die Menge des zurückgebliebenen rothen P. Aus beiden Bestimmungen ergibt sich der Gehalt an gewöhnlichem P.

Produktion. Die P-Fabrikation nahm zu der Zeit, wo P allgemein zur Herstellung von Zündmitteln verwendet wurde (90% der gesammten P-Fabrikation), einen bedeutenden Aufschwung. Um 1865 bestanden in Deutschland (z. B. München, Augsburg, Strassburg), in Böhmen, Frankreich, England P-Fabriken. Wegen des hohen Preises der Rohmaterialien (der Knochen), welche zur Erzeugung von künstlichem Dünger und Knochenkohle in immer steigendem Maasse begehrt wurden, ging aber trotz des grösseren Bedarfs an P die Fabrikation in Deutschland und Oesterreich vollständig ein. Um 1875 wurde der gesammte P-Bedarf fast ausschliesslich von Frankreich und England geliefert, namentlich von den Firmen Albright and Wilson in Oldbury bei Birmingham und Coignet frères in Lyon.

Die P-Produktion betrug im Jahre 1864/65:

	in Frankreich und Italien	100 000 kg
	Zollverein und Oesterreich	90 000 „
	England	75 000 „
1874:	in England und Frankreich zusammen	1 200 000 „
1880:	in England (Albright and Wilson bei Birmingham)	1 750 000 „
	Frankreich (Coignet frères in Lyon)	1 500 000 „
	Philadelphia	18 000 „

Der Verbrauch an P soll allein in Deutschland jährlich 1 200 000 kg betragen haben (vergl. v. Schrötter, Amtl. Ber. d. Wiener Weltausstellg. v. 1873. 3. [1.] 219; W. J. 20. 384).

Die Einfuhr von P in Deutschland betrug:

Jahr	kg	Jahr	kg
1885	104 300 kg	1890	197 000 kg
1886	100 200 „	1891	184 000 „
1887	224 100 „	1892	247 000 „
1888	136 300 „	1893	237 000 „
1889	266 800 „		

Die Ausfuhr aus Deutschland betrug:

Jahr	kg	Jahr	kg
1885	12 100 kg	1890	55 000 kg
1886	9 500 „	1891	46 000 „
1887	15 900 „	1892	81 000 „
1888	38 100 „	1893	62 000 „
1889	99 000 „		

Phosphorsäure.

H_3PO_4 wird in reinem Zustande durch Oxydation des P, gewöhnlich mit HNO_3, erhalten. Handelt es sich darum, grössere Mengen reine H_3PO_4 darzustellen, so ist die Methode, die Oxydation durch HNO_3 zu bewirken, ganz geeignet. Wie Markoe (Bl. **1876**. XXV, Nr. 12. 558; Ch. C. **1876**. 110; W. J. **1876**. 439) und Ziegeler (Ph. C. **1885**. 421; W. J. **1885**. 265) gefunden haben, befördert ein Zusatz von Br, Bromwasserstoffsäure und besonders J die Oxydation wesentlich. Es genügt nach Ziegeler, auf 20 g P und 135 g HNO_3 vom SG. 1,335 0,2 g J, anzuwenden; der P ist dann nach Verlauf einer Stunde gelöst. Die in der Lsg. enthaltene geringe Menge HNO_3 wird verdampft, die Lsg. mit H_2O verd., erw. und zur Abscheidung des As (als Arsensäure vorhanden) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem dann die Säure 24 Stdn. in mässiger Wärme gestanden, wird sie auf 40 bis 50° erw., bis aller Schwefelwasserstoff verschwunden ist und das ausgefällte Schwefelarsen sich zu Flocken vereinigt hat. Die Menge des zuzusetzenden J ist von der Konzentration der Säure und der herrschenden Luft-T. abhängig und dürfte 0,3 bis 0,6 g auf 100 g P betragen.

Die bei Ausführung im Kleinen unpraktische und sehr zeit-

raubende Methode der Oxydation von P durch Aussetzen an der Luft bei Gegenwart von H_2O lässt sich nach Wenzell und Runyen (W. J. 1883. 379) wesentlich verbessern, wenn man grosse, flache Gefässe (aus Porzellan oder Steingut) von ca. 20 l Inhalt anwendet und die P-Stangen so einfüllt, dass sie nur halb in H_2O liegen. Die Gefässe bedeckt man zweckmässig mit einer starken Gypsplatte. Nach 14 Tagen soll der ganze P oxydirt sein, wenn man nur hin und wieder die bedeckende Platte lüftet.

Es leuchtet ein, dass aus den Ausgangsmaterialien zur P-Darstellung (den Knochen) H_3PO_4 auf direktem Wege viel billiger bereitet werden kann. Indessen ist es bisher schwierig gewesen, aus Knochen H_3PO_4 von der Reinheit der aus P dargestellten Säure zu erhalten.

Die einfachste Methode, welche aber ein stark verunreinigtes Produkt liefert, ist, die gepulverten weissen Knochen mit verd. H_2SO_4 (9 bis 10 Thle. englischer H_2SO_4 und 30 bis 40 Thle. H_2O auf 10 Thle. Knochen) zu digeriren. Die vom entstandenen Gyps abfiltr. Lsg. enthält Monocalciumphosphat und als Verunreinigungen Salze anderer Basen. Beim Eindampfen scheidet die Lsg. Gyps ab und wird immer ärmer an Kalk und H_2SO_4; der am Ende darin enthaltene Gyps kann, wenn weder Kalk noch H_2SO_4 im Ueberschuss vorhanden sind, mit Alk. gefällt werden. Indessen enthält die so gewonnene Säure immer noch phosphorsaure Magnesia und phosphorsaure Alkalien, auch H_2SO_4 und Fe-Salze sind fast stets vorhanden. Wenn man die Kalk- und H_2SO_4-haltige Säure mit Bleizuckerlsg. versetzt und den entstandenen Niederschlag von Bleiphosphat mit H_2SO_4 digerirt, erhält man reine H_3PO_4.

Die auf die oben beschriebene Art dargestellte unreine Säure kann nach Giles und Shearer (Jacobsen, Chem.-techn. Repert. 1887. [1] 239; 1888. [1] 177) dadurch gereinigt werden, dass man sie der Dest. mit Wasserdampf oder HCl unterwirft, wobei sich H_3PO_4 verflüchtigt; besonders leicht destillirt die Säure im luftverdünnten Raume über.

Zur Darstellung der H_3PO_4 aus Phosphoriten sind mehrere Verfahren angegeben worden: Nach Nicolas (W. J. 1892. 408) soll Calciumphosphat in einer Pb-Schale mit Flusssäure zusammengebracht, einige Stunden digerirt, die überschüssige Flusssäure verjagt und die Lsg. der H_3PO_4 vom Fluorcalcium abfiltr. werden. Colson (Bl. 33. 563; W. J. 1880. 336) löst Phosphorite in HCl, versetzt die von dem Rückstand getrennte Lsg. mit H_2SO_4, erh. und filtr. die Flüss., welche nur H_3PO_4 gelöst enthält, vom ausgeschiedenen Gyps ab. Houzé (Monit. industr. 7. 65; W. J. 1880. 336) löst die Phosphorite ebenfalls in HCl, versetzt mit H_2SO_4, trennt die Flüss. vom Gyps und verdampft, damit die grösste Menge des gebildeten NaCl sich abscheide.

Phosphorsäure (Orthophosphorsäure) H_3PO_4, MG. 98; mit 3,06 H, 31,63 P und 65,31 O, bildet, unter 180° verdampft, einen farblosen Syrup und kryst. in sehr hygroskopischen grossen Säulen. Sie schmeckt rein und stark sauer und zersetzt wegen ihrer Feuerbeständigkeit in hoher T. Sulfate und Nitrate. Beim Erhitzen verliert sie H_2O und gibt bei 200 bis 300° Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$, und bei etwa 400° unter weiteren Verlusten von H_2O, Metaphosphorsäure, HPO_3. Diese erstarrt zu einem farblosen hygroskopischen Glas (glasige Phosphorsäure).

Anwendung. Phosphorsäure wird zur Darstellung von Phosphaten, sowie von Wasserstoffsuperoxyd benutzt. Beachtenswerth ist, dass (nach Bertrand. Mon. sc. 1876. [410] 187) Phosphorsäure anstatt H_2SO_4 bei der Darstellung vieler organischer Säuren, welche H_2SO_4 verkohlen würde, verwendet werden kann.

Natriumphosphat.

Im Grossen stellt man das Salz aus Knochenasche und natürlichen Phosphoriten dar. Zur Gewinnung aus Knochenasche wird dieselbe mit verd. H_2SO_4 (6 Thle. H_2SO_4 auf 32 Thle. H_2O) digerirt, der erhaltene Brei durch Leinen filtr. Beim Eindampfen der sauren, H_3PO_4 und Monocalciumphosphat $CaH_4(PO_4)_2$ enthaltenden Flüss. scheidet sich noch Gyps aus. Darauf gibt man Soda zu, bis keine Fällung mehr entsteht: alsdann ist die freie H_3PO_4 neutralisirt und das saure Kalksalz zersetzt (es entstehen Calciumkarbonat $CaCO_3$ und Natriumphosphat Na_2HPO_4). Die Flüss. wird von dem Rückstande (unzersetztes Calciumphosphat) abfiltr., in eisernen Kesseln eingedampft und zur Krystallisation gebracht.

Die bei der Leimfabrikation als Nebenprodukt entstehende Lsg. von Knochenerde in HCl kann ebenfalls zur Darstellung von Natriumphosphat dienen, indem man sie mit Kalkmilch neutralisirt, den ausgefällten phosphorsauren Kalk mit H_2SO_4 zerlegt, die Lsg. durch Schwefelwasserstoff von einem Metallgehalt befreit und wie oben weiter verarbeitet. — Aehnlich ist das Verfahren von Brisson (Pol. C. **1859**. 221); Way (Ber. **1872**. 301) zersetzt saures Calciumphosphat mit Natriumsulfat und führt das hierbei entstehende saure Natriumphosphat (NaH_2PO_4) durch Zusatz von Aetznatron oder Soda in neutrales Natriumphosphat (Na_2HPO_4) oder auch basisches Natriumphosphat (Na_3PO_4) über (s. a. W. J. **20**. 391). — Houzé (Mon. ind. **7**. 65) löst natürliche Phosphorite in HCl und behandelt die Lsg. ebenfalls mit Natriumsulfat. — Clemm (D. Ind.-Ztg. **1878**. 470; Ch. Ind. **1879**. [1] 7; Ber. **1879**. 305; D. **232**. 94; W. J. 1879. 25; 338) hat ein Verfahren angegeben, Natrium- und Kaliumphosphat aus Natrium- resp. Kaliumsulfat und H_3PO_4 unter gleichzeitiger Gewinnung von S darzustellen. Die Sulfate werden mit Kohle reduzirt, die erhaltenen Sulfide in Pulverform gebracht, mit H_2O angefeuchtet und in eiserne Kästen mit einem inneren, durchlöcherten Boden gebracht. In die Kästen wird Luft eingeblasen, welche die Schmelze unter Bildung von Polysulfiden und Thiosulfaten oxydirt. Aus dieser Masse wird durch systematisches Auslaugen eine Lsg. von Thiosulfat gewonnen, die man so lange mit SO_2 behandelt, bis eine Probe mit Säure keinen H_2S mehr entwickelt. Man vermischt jetzt die Lauge mit H_3PO_4-Lsg. bis zur Neutralisation; es scheidet sich S ab, während Natriumphosphat in Lsg. bleibt. — Lauenstein (Ch. Ind. **1879**. [7] 245; Ber. **1879**. 1363) schlägt vor, den Fe- und Thonerdegehalt der natürlichen Phosphorite, welcher das Zurückgehen der aus den Phosphoriten dargestellten Superphosphate veranlasst, dadurch zu entfernen, dass man die Phosphorite in HCl löst und die Phosphate von Fe und Thonerde durch vorsichtig zugesetzte Kalkmilch ausfällt (Calciumphosphat bleibt dabei in Lsg.). Aus der Lsg. wird durch weiteren Zusatz von Kalkmilch Calciumphosphat abgeschieden, der Niederschlag von Fe- und Thonerde-

phosphaten mit konz. Natronlauge erh. und dadurch in Natriumphosphat und Eisen- und Aluminiumhydroxyd übergeführt. — Williams (W. J. 27. 304) glüht natürliche Phosphate mit Kochsalz und Kohlenpulver, während Luft und überhitzter Wasserdampf darüber geleitet wird. Es entweicht HCl; der Rückstand enthält Natriumphosphat, das mit H_2O ausgezogen wird.

Eigenschaften. Natriumphosphat $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$; MG. 358; mit 17,32 Na_2O, 19,83 P_2O_5 und 62,85 H_2O (davon 60,34 Krystallwasser), bildet grosse farblose Krystalle, SG. 1,523, schmeckt kühlend salzig, verwittert leicht, ohne zu zerfallen, reagirt schwach alkalisch, lösl. in 4 Thln. kaltem und 2 Thln. heissem H_2O, schmilzt leicht und gibt beim Glühen pyrophosphorsaures Natron $Na_4P_2O_7 + 10 H_2O$.

Anwendung. Statt des Boraxes zum Löthen und Schweissen, zum Verzinnen, zur Herstellung von Glasuren und Frittenporzellan, als Imprägnirungsmittel in der Färberei und als Arzneimittel.

v. Helmolt.

Zündmittel.

Bis zum Jahre 1820 waren in allen Kulturländern Stahl, Feuerstein, Zunder und Schwefelholz oder Schwefelfaden die einzigen Zündmittel. Die 1823 von Döbereiner erfundene Zündmaschine gewann keine grosse Verbreitung. Aus derselben Zeit stammt auch eine Zündvorrichtung, die deswegen von Bedeutung ist, weil hier zum ersten Male P zur Verwendung gelangte; es bestand dieselbe aus einer kleinen Menge Schwefelphosphor (durch Zusammenschmelzen gleicher Theile P und S erhalten), die in einer verkorkten Glasröhre aufbewahrt wurde. Um das Feuerzeug zu benutzen, brauchte man nur einen dünnen Span in den Schwefelphosphor einzuführen; die kleine Menge, welche beim Herausziehen daran haftete, entzündete sich an der Luft und theilte die Flamme dem Holze mit. Etwas früher schon (um 1812) kamen die Tauch- oder Tunkzündhölzchen von Chancel auf, einfache Schwefelhölzchen, deren Ende mit einer Mischung von Kaliumchlorat und Rohrzucker (und Zinnober als Farbe) überzogen war; beim Benetzen mit H_2SO_4 verpuffte die Mischung; die Entzündung theilte sich der darunter liegenden S-Schicht und dann dem Holze mit. Ganz ähnlich waren die um 1830 in England verbreiteten „Prometheans" (ein Gemisch von Kaliumchlorat und Zucker in einem Papierröllchen, welches ausserdem ein kleines, auf beiden Seiten zugeschmolzenes Glasröhrchen mit H_2SO_4 enthielt, das zerschlagen werden musste).

Der grösste Fortschritt in der Zündmittelindustrie war die Erfindung der Reibzündhölzchen (um 1832). Die ersten, welche in Gebrauch kamen, waren die Congreve'schen Streichhölzer; sie hatten über dem S einen Ueberzug von 1 Thl. Kaliumchlorat und 2 Thln. grauem Schwefelantimon. Um sie zu entzünden, zog man sie zwischen zwei gegen einander gepressten Flächen von Sandpapier hindurch, wobei allerdings oft das Zündpräparat sich von den Hölzchen abrieb und, ohne das Holz zu entzünden, zwischen den rauhen Flächen detonirte.

Die Eigenschaft des P, an der Luft sich leicht zu entzünden, hatte schon lange vor der Erfindung der Reibzündhölzchen den Gedanken angeregt, P als Bestandtheil der Zündmittel zu verwenden. Die ersten Versuche dieser Art wurden in Frankreich (schon seit 1805) angestellt, doch gelangte man erst um 1833 zu befriedigenden Resultaten, und zwar kamen damals P-Zündhölzer gleichzeitig in verschiedenen Ländern auf. In Wien begann Preshel, in Darmstadt Moldenhauer die Fabrikation (W. J. 1866. 747). Die zu diesen Hölzern bereitete Zündmasse bestand im Wesentlichen aus P und Kaliumchlorat; sie besassen deswegen allerdings einen hohen Grad von Entzündlichkeit, waren dagegen mit dem Uebelstande behaftet, dass die Entzündung häufig explosionsartig vor sich ging, wobei brennende Massen umhergeschleudert wurden; auch war ihre Darstellung, sowie der Transport nicht ungefährlich. Man suchte deswegen das heftig wirkende Kaliumchlorat durch andere Oxydationsmittel zu ersetzen und fand als solche die Bleioxyde geeignet. Trevany wandte 1835 eine Mischung von Mennige und Braunstein an, Preshel (1837) führte das braune Bleisuperoxyd, Böttger ein Gemenge von Mennige und Salpeter (oder auch Bleisuperoxyd und Salpeter) ein. Alle weiteren, im Laufe der Zeit an den P-Zündhölzern angebrachten Verbesserungen haben untergeordnete Bedeutung; der S wurde zum Theil durch Wachs, Stearinsäure oder Paraffin ersetzt; man überzog den P mit einem Lack- oder anderen Ueberzug, um ihn vor der Einwirkung der Luft zu schützen.

Die Fabrikation der P-haltigen (und auch aller anderen) Zündhölzer besteht in der Herstellung der Hölzer, der Bereitung der Zündmasse und dem Aufbringen der Zündmasse auf die Hölzer. Als Holz eignet sich vornehmlich das der Weisstannen, Fichten oder Espen, weniger das der Föhren, Linden, Weiden etc. Durch Zersägen, Spalten oder Hobeln fertigt man vierkantige oder runde Stäbchen.

Die Zündmassen müssen allgemein drei chemisch verschieden wirkende Arten von Substanzen enthalten:

1. O abgebende Substanz, wie Kaliumchlorat, Kaliumbichromat, Bleisuperoxyd, Mennige, MnO_2, Bleinitrat etc.

2. Die Verbrennung einleitende, leicht entzündliche Substanz: P, Schwefelantimon, Schwefelkies, S, Kohle, Rhodanmetalle etc.

3. Die Verbrennung unterhaltende Substanz: S, Stearinsäure, Paraffin, Harze etc.

Dazu kommen häufig die Reibung vermehrende Substanzen: Glaspulver, Bimsstein, Quarzpulver etc., und Klebmittel: Gummi, Leim, Dextrin.

Die in der Praxis verwandten Mischungen sind sehr verschieden; die Qualität der Zündhölzer hängt übrigens weniger von der Art der Bestandtheile, als von dem Mischungsverhältniss derselben ab. Bei allen P-haltigen Zündhölzern ist wesentlicher Bestandtheil der Masse ein Bleioxyd; man verwendet vorzugsweise ein Gemenge von braunem Bleisuperoxyd und Salpeter, auch oxydirte oder abgelöschte Mennige (ein Gemenge von ersterer mit Bleinitrat); Kassner (Bayer. Ind.- und Gewerbebl. 1890. 458) empfiehlt bleisauren Kalk. Zu beiden Bestandtheilen kommt ein Bindemittel: Leim, Gummi oder Dextrin. Von Vorschriften für die Zusammensetzung der Zündmasse sind z. B. die folgenden bekannt (die bewährten Rezepte werden von den Fabriken geheim gehalten):

1.		
Phosphor	1,5 Thle.	
Senegalgummi	3,0 „	
Kienruss	0,3 „	
Mennige	5,0 „	das Gemisch beider eingetrocknet
Salpetersäure von 40° Bé.	2,0 „	

2.	
Phosphor	3,0 Thle.
Senegalgummi	3,0 „
Bleisuperoxyd	2,0 „
Feiner Sand oder Smalte	2,0 „

Bei der Bereitung der Zündmasse wird das Bindemittel mit einer kleinen Menge H_2O zu einem dünnen Syrup aufgelöst, bis auf 50° erw. und der P nach und nach eingerührt, bis eine weisse salbenähnliche Emulsion entstanden ist. Zu dieser Masse setzt man die übrigen, vorher fein zerriebenen Zusätze unter sorgfältigem Umrühren.

Die Zündwirkung des P scheint durch den Leim stark beeinträchtigt zu werden; man muss ein Zehntel bis ein Zwölftel vom Gesammtgewicht der Zündmasse an P anwenden. Wenn man dagegen den P in Schwefelkohlenstoff gelöst der Mischung zusetzt, ist seine Zündwirkung bedeutend grösser, da der Schwefelkohlenstoff seiner grossen Flüchtigkeit wegen sehr schnell verdunstet und den P in höchst fein vertheiltem Zustande zurücklässt. Mit der Benutzung des Schwefelkohlenstoffs ist übrigens auch der Vortheil verbunden, dass man die Masse bei gewöhnlicher T. bereiten kann, indem man die Schwefelkohlenstofflsg. einfach in die Mischung der übrigen Materialien einrührt.

Die leichte Entzündlichkeit und Giftigkeit der Schwefelkohlenstoffdämpfe machen allerdings die grösste Vorsicht beim Arbeiten nothwendig (R. Wagner). Puscher verwandte statt des reinen P mit grossem Erfolg Phosphorsulfuret (der Gehalt der Zündmasse an Sulfuret betrug nur 3,5%).

Das Aufbringen des S und der Zündmasse geschieht in einfacher Weise. Die Hölzchen werden (mit der Hand oder Maschine) in Rahmen hinreichend weit von einander entfernt befestigt (in Rinnen kleiner Brettchen eingelegt, die man zu einem Stapel vereinigt) und mit dem einen Ende auf eine genau horizontale Platte aufgesetzt, die in bestimmter Höhe mit flüss. S bedeckt ist. Wendet man statt des S Stearinsäure oder Paraffin an, welche nicht, wie der S, nur die Oberfläche bedecken, sondern das Holz ganz durchziehen sollen, so taucht man die scharf getrockneten Hölzchen in die geschmolzene und stark erh. Fettmasse und lässt sie so lange darin, bis sie so viel Fett wie möglich aufgesogen haben. — Das Auftragen der Zündmasse (Tunken) geschieht auf gleiche Weise wie das Schwefeln, nur ist die Schicht der flüss. Zündmasse viel dünner. Das Eintunken wird zweckmässig in der Weise bewirkt, dass man die im Rahmen eingespannten Hölzchen mittelst eines walzähnlichen Instruments in die Zündmasse eindrückt, wodurch namentlich erreicht wird, dass die Hölzchen alle gleich tief eintauchen (den hierzu verwandten Roller'schen Tunkapparat s. in Wagner, Ch. Techn. **1889**. 516, Fig. 385 bis 387, den Apparat von Barckhausen in W. J. **1889**. 168).

Die mit Zündmasse versehenen Hölzchen werden getrocknet (am besten in Räumen, die durch ein System von Dampfröhren geheizt werden). Die geruchlosen Zündhölzer (Salon- oder Irishölzchen) erhalten nach dem Trocknen der Zündmasse einen Ueberzug von gefärbtem Harz. Bei dem Eintunken der Hölzchen fliesst die anhaftende Zündmasse leicht zusammen, wodurch die Hölzchen unbrauchbar werden; man löst dann die Zündmasse mittelst kalten H_2O wieder ab, kocht sie mit H_2O aus und stellt wieder P daraus dar.

Die P-Zündhölzer besitzen bei aller Vorzüglichkeit (sie lassen sich bekanntlich an jeder Fläche entzünden) manche Uebelstände, unter denen die Feuergefährlichkeit und Giftigkeit obenan stehen (W. J. **1879**. 1274), beide bedingt durch den P Gehalt. Die Giftigkeit des P macht sich besonders in den Zündholzfabriken bemerkbar, wo die P-Dämpfe Erkrankung und Zerstörung der Kinnladen (Phosphornekrose) veranlassen, die namentlich früher verheerend wirkte (in P-Fabriken ist sie merkwürdigerweise niemals vorgekommen, obgleich die Arbeiter zuweilen solche Massen von P-Dampf einathmen, dass im Dunkeln ihr Athem leuchtend erscheint). Aber auch P-Vergiftungen anderer Art sind seit der Erfindung der P-Zündhölzer auffallend häufig. Da der P, schon in kleinen Mengen in den Organismus gebracht, tödtlich wirkt, so haben geringfügige Verletzungen durch brennenden P (beim Reiben der Zündhölzer abspringende Stücke) schwere Erkrankungen oder den Tod zur Folge gehabt. Unter diesen Umständen musste die Entdeckung des unschädlichen rothen P durch v. Schrötter eine weitgehende Umgestaltung der Zündmitteltechnik herbeiführen.

Die Sicherheitszündhölzer oder Antiphosphorfeuerzeuge unterscheiden sich von den P-Zündhölzern abgesehen von dem Fehlen des gewöhnlichen P dadurch, dass bei ihnen besonders präparirte Streichflächen wesentlicher Bestandtheil sind, so dass die Zündhölzer nur an der zugehörigen Streichfläche entzündet werden können. Sie sind von Böttger in Frankfurt a. M. 1848 erfunden worden und haben sich

schnell in alle Länder Eingang verschafft (durch Lundström in Jönköping in Schweden, Coignet, de Villiers und Dalemagne in Paris, Forster in England u. A.).

Die an den Hölzchen befindliche Zündmasse enthält keinen rothen P, sondern nur eine Mischung von Schwefelantimon und Kaliumchlorat, durch ein Bindemittel verbunden. Die Reibfläche ist mit einer Mischung aus amorphem P mit einem rauhen, die Reibung vergrössernden Körper (Schwefelkies und Glas oder Schwefelkies und Schwefelantimon) überzogen. — Zu dieser Art von Zündhölzern gehören die sogen. schwedischen Zündhölzer (von Lundström in Jönköping eingeführt).

In Deutschland und England, wo die Sicherheitszündhölzchen jetzt auch in grossen Massen dargestellt werden, wendet man als Zündmassen Gemenge sehr verschiedener Zusammensetzung an (statt des Kaliumchlorats als Oxydationsmittel zum Theil Chromate):

1.	5	Thle. $KClO_3$		3.	53,8 %	$KClO_3$
	2	„ $K_2Cr_2O_7$			10,0 „	Arabisches Gummi
	3	„ Glaspulver			3,0 „	Traganthgummi
	2	„ Gummi			6,0 „	Braunstein
2.	59,3	„ $K_2Cr_2O_7$			6,0 „	Eisenoxyd
	21,6	„ $BaCrO_4$			12,0 „	Glaspulver
	2,3	„ Schwefel			5,0 „	$K_2Cr_2O_7$
	4,0	„ Mineralsubstanz			3,0 „	Schwefel
	12,8	„ Klebemittel etc.			1,2 „	Kreide oder Kolophonium.

Für die zugehörende Anstrichfläche wird folgende Mischung verwandt: 5 Thle. Sb_2S_3, 3 Thle. amorpher P., 1,5 Thle. MnO_2, 4 Thle. Leim (Rossel, W. J. **1881**. 1053).

Um die Verbrennung von der Zündmasse auf das Holz zu übertragen, ist Paraffin geeignet; um das Nachglimmen zu verhüten, tränkt man das Holz mit einer verd. Lsg. von Bittersalz oder Alaun.

Oltosy (W. J. **1890**. 220) fertigt Zündhölzer ohne Köpfe. Die Enden des Holzdrahtes werden mit einer Lsg. von 20 Thln. Natriumchlorat, ungefähr 4 Thln. Ammoniumsulfat, 2 Thln. Gummi arabicum, Zucker oder irgend einem anderen Kohlehydrat und 30 Thln. H_2O getränkt (die Hölzchen in Tunkrahmen zu spannen, ist nicht nöthig). Auf der zugehörenden Reibfläche befindet sich ein Gemenge gleicher Gewichtstheile von amorphem P und feingeschlämmtem schwarzem Schwefelantimon.

Der chemische Vorgang beim Entflammen der schwedischen Zündhölzer besteht darin, dass die beim Reiben entwickelte Wärme eine kleine Quantität von rothem P in gewöhnlichen verwandelt, welcher mit dem zunächst liegenden Theilchen von Kaliumchlorat verbrennt und hierbei so viel Wärme entwickelt, dass die verbrennlichen Theile der Masse durch den bei der Zersetzung von Kaliumchlorat frei werdenden O in Brand gerathen.

Die sogen. P-freien Zündhölzer enthalten weder in der Zündmasse noch in der Reibfläche P. Die Fabrik von Kummer und Günther bei Annaberg in Sachsen wendet Zündmassen folgender Zusammensetzung an:

Kaliumchlorat	8 Thle.
Graues Schwefelantimon . . .	8 „
Oxydirte Mennige	8 „
Senegalgummi	1 „

Jettel gibt folgende Mischungen für P-freie Zündhölzer an:

Kaliumchlorat	4	7	3	8
Schwefel	1	1	—	—
Kaliumbichromat	0,4	2	—	0,5
Schwefelantimon	—	—	—	8
Goldschwefel	—	—	0,25	—
Bleinitrat	—	2	—	3

(Jettel, Die Zündwaarenfabrikation, Braunschg. 1871: Freitag, Die Zündwaarenfabrikation, 1876).

Schwarz und Pojatzki verwenden eine Mischung aus Rhodanblei mit gefälltem Schwefelantimon, Kaliumchlorat, gepulvertem Glas, Quarz, Bimsstein und Leim, Gummi oder Dextrin als Klebmittel.

P-freie Zündhölzer, welche sich auf jeder rauhen Fläche entzünden lassen sollen, bereitet L. Wagner (W. J. **1881**. 1053) mit einer Masse aus:

1 1/3	Thln.	Kölner Leim	5	Thln.	Bleisuperoxyd
1 1/3	„	Gelatine	5	„	Holzkohlenstaub
1 1/3	„	Leiogomme	10	„	Glaspulver
16	„	Kaliumchlorat	4	„	Salpeter
34	„	Bleihyposulfit	1	„	S
6	„	Schwefelantimon	30	„	H_2O.

Produktion. Im Jahre 1880 arbeiteten Zündholzfabriken in

Deutschland	212	der Schweiz	24
Oesterreich-Ungarn	150	Belgien und Holland	10
Schweden-Norwegen	43	Dänemark	5

Im Jahre 1882 waren in Deutschland 407 Betriebe vorhanden, deren Zahl seitdem noch bedeutend gestiegen ist.

Um den jährlichen Bedarf an Zündhölzern in Europa zu decken, sind etwa 1080 t P (mit Hinzurechnung des amorphen) erforderlich, zu dessen Erzeugung 15000 t Knochen verbrannt werden.

Deutschland fabrizirt jährlich etwa 60000 Millionen Stück Zündhölzer.

In Frankreich ist die Zündholzindustrie seit 1872 Staatsmonopol und an die Compagnie générale des allumettes chimiques verpachtet. Diese Gesellschaft verarbeitet jährlich in 12 Fabriken: 45000 cbm Holz, 1000 t S, 300 t Stearin, 360 t P und zu den Schachteln 2500 t Pappe.

Die Einfuhr nach Deutschland betrug:

	Ctr.		Ctr.
1883	10118	1889	9506
1884	13228	1890	8220
1885	3226	1891	7120
1886	6082	1892	6020
1887	6140	1893	5880
1888	7338		

Die Ausfuhr aus Deutschland betrug:

	Ctr.		Ctr.
1883	15478	1889	30680
1884	44008	1890	38880
1885	47706	1891	47980
1886	50374	1892	51280
1887	51836	1893	49400
1888	34230		

In Schweden beträgt die Ausfuhr über 10000 t jährlich. Davon gelangten 1892 nach Deutschland 8370 t im Werth von 5859000 Kronen. Eine rege Zündholzindustrie hat sich auch in Japan entwickelt, welches z. B. China fast ausschliesslich mit Zündhölzern versorgt.

v. Helmolt.

Baryum, Strontium, Magnesium.

Baryum und Baryumverbindungen.

Geschichtliches. Der Schwerspath, aus welchem der Schuster Casciorolus in Bologna im Anfang des 17. Jahrhunderts einen Leuchtstein hergestellt hatte, bereitete den Chemikern lange Zeit grosse Schwierigkeiten. Marggraf entdeckte 1760, dass er H_2SO_4 enthält, die richtige Zusammensetzung wurde aber erst nach Entdeckung des Baryts durch Scheele ermittelt. Scheele arbeitete 1774 mit einem barythaltigen Braunstein und fand darin eine neue Erde, deren Sulfat in H_2O unlösl. ist. Gahn erkannte dann, dass diese Erde die Basis des Schwerspaths ist, und Guyton de Morveau gab ihr 1779 den Namen Barote.

Vorkommen. Baryum kommt zumeist als Sulfat (Schwerspath) und als Karbonat (Witherit) in der Natur vor. Der Schwerspath findet sich in bedeutenden Schichten am Harz, der Witherit namentlich in Nord-England, ferner in Steiermark und Tirol. In Verbindung mit $CaCO_3$ findet sich der kohlensaure Baryt im Barytocalcit, an Kieselsäure gebunden in manchen Feldspathen (Hyalophan), zuweilen in beträchtlicherer Menge im Hartmanganerz (Psilomelan); auch im Meerwasser und in den Aschen mancher Hölzer sind Barytverbindungen nachgewiesen worden.

Chlorbaryum. Die fabrikmässige Erzeugung von $BaCl_2$ beruht auf der Zersetzung des Karbonates $BaCO_3$ (Witherit) durch HCl oder auf der Reduktion des $BaSO_4$ mit Kohle unter Zusatz von $CaCl_2$ (Schmelzofenarbeit). Die erste Methode kommt nur bei der Herstellung von Blanc fix oder dort in Betracht, wo man $CaCl_2$ noch nicht als Nebenprodukt gewinnt.

Die Schmelzmethode zerfällt in drei Abschnitte: a) Schmelzofenarbeit. b) Laugerei, c) Krystallisation (Ch. Z. 1893. 17. 1847).

Zur Schmelzofenarbeit werden 250 kg feines Schwerspathpulver (etwa 95% $BaSO_4$ enthaltend), 170 kg Chlorcalcium (mit etwa 75% $CaCl_2$) mit 90 kg Staubkohle innig gemischt, dann in die hintere Abtheilung eines Schmelzofens eingetragen. Alle zwei Stunden wird eine neue Charge eingelegt, dabei wird die zuvor eingetragene Charge mittelst geeigneter Krücken in den vorderen Schmelzraum geschafft und hier zur Beschleunigung der Reaktion tüchtig durchgearbeitet. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen: $BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$ und $BaS + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS$.

Auf den Arbeitstag rechnet man 5 Chargen; wenn man statt geschmolzenen $CaCl_2$ die Mutterlaugen aus der Kaliumchloratfabrikation mit bekanntem Gehalt an $CaCl_2$ verwendet, so gehört zur Austreibung

des beträchtlicheren H_2O-Gehaltes eine grössere Wärmemenge und die Aufeinanderfolge der Chargen wird in dem Maasse verzögert, dass statt 5 nur 4 gemacht werden können. Auch kann man z. Z. immer nur eine Charge im Ofen haben, da dieselbe sich auf der Herdsohle mehr ausbreitet. Für die Beendigung der Schmelze gelten folgende Merkmale (Ch. Z. 1893. **17.** 1848): Die fast schwarze Schmelze muss einen mittelgrauen Bruch zeigen und unverbrannte Kohle enthalten. Die Schmelze muss porös sein, ist der Rand speckig, so lässt sie sich schwer auslaugen. Es darf nicht unzersetzter Schwerspath, der sich durch Flecke anzeigt, in der Schmelze enthalten sein. Gut durchgearbeitete Schmelzen sind leicht auslaugbar und haben 50 bis 60% $BaCl_2$ bei einem Gehalt von 0,05 bis 1% S. Ist der S-Gehalt zu hoch, so wird der Zusatz von $CaCl_2$ vermehrt oder der Kohlegehalt vermindert. Ein zu grosser Zusatz von $CaCl_2$ hat jedoch eine zu schnelle Anreicherung der Laugen mit $CaCl_2$ zur Folge und macht eine baldige Umarbeitung derselben nöthig.

Das Auslaugen der Schmelzen wird in Kästen von 3 : 3 : 1,5 m Grösse mit durchlochten Böden zum Abtropfen der Laugen vorgenommen; die etwa 2 Faust grossen Stücke der Schmelze werden mit H_2O unter Einführung von direktem Dampf bis zum Sieden des H_2O erh. und auf diese Weise ausgezogen. Die stärkeren Laugen von und über 24° Bé. werden zur Krystallisation verwendet, die schwächeren, sich beim mehrmaligen Auswaschen ergebenden Laugen werden anstatt H_2O zum Füllen der Auslaugekästen verwendet. Das Auslaugen wird fortgesetzt, bis der Schlamm, bei 100° getrocknet, nur noch 0,5% $BaCl_2$ enthält.

Die zur Krystallisation tauglichen Laugen lässt man in eisernen Kästen absetzen, pumpt sie dann in einen höher liegenden Sammelbottich und reinigt sie, indem man mittelst eines Dampfstrahlgebläses CO_2 einleitet; diese Operation ist beendet, sobald eine Lsg. von basisch essigsaurem Blei eine Stichprobe nicht mehr braun (in Folge Anwesenheit von S) färbt. Die S-freie Lauge lässt man einige Stunden absetzen, zieht dann die klare Flüss. ab und bringt sie in eisernen Pfannen nach Neutralisation mit HCl durch Eindampfen auf 30° Bé. Gegen Aufnahme von Fe aus den Pfannen schützt man das $BaCl_2$, indem man die Pfannen mit Lack überzieht. Die sich ausscheidenden Kryst. werden auf einer Centrifuge von der anhaftenden Lauge getrennt. Will man calcinirtes $BaCl_2$ fabriziren, so dampft man die gereinigten Laugen in einer mit Rührwerk versehenen, heizbaren Pfanne ein und calcinirt das in feinen Kryst. abgeschiedene $BaCl_2$ unter häufigem Umrühren in einem eigenen Ofen. Die mit $CaCl_2$ angereicherten Laugen setzt man den frischen Schmelzen unter entsprechender Verringerung des festen $CaCl_2$ zu.

Eigenschaften. $BaCl_2$; MG. 208; mit 65,86 Ba und 34,14 Cl; kryst. in farblosen, luftbeständigen, rhombischen Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser ($BaCl_2$, 2HCl; MG. 244; mit 14,76% H_2O) vom SG. 3,054, die sich beim Lagern durch Gehalt von $CaCl_2$ nicht gelb färben dürfen. $BaCl_2$ löst sich leicht in H_2O. 100 Thle. H_2O lösen bei:

5°	32,2	30°	38,2	70°	49,4
10	33,3	40	40,8	80	52,4
15	34,5	50	43,6	90	55,6
20	35,7	60	46,4	100	57,8

SG. und Gehalt der Lsgn. bei 21,5° nach Schiff:

SG.	$BaCl_2 + H_2O$ %	$BaCl_2$ %	SG.	$BaCl_2 + H_2O$ %	$BaCl_2$ %	SG.	$BaCl_2 + H_2O$ %	$BaCl_2$ %
1,0073	1	0,853	1,0861	11	9,379	1,1783	21	17,904
1,0147	2	1,705	1,0947	12	10,231	1,1884	22	18,756
1,0222	3	2,558	1,1034	13	11,084	1,1986	23	19,609
1,0298	4	3,410	1,1122	14	11,936	1,2090	24	20,461
1,0374	5	4,263	1,1211	15	12,789	1,2197	25	21,314
1,0452	6	5,115	1,1302	16	13,641	1,2304	26	22,166
1,0530	7	5,968	1,1394	17	14,494	1,2413	27	23,019
1,0610	8	6,821	1,1488	18	15,346	1,2523	28	23,871
1,0692	9	7,673	1,1584	19	16,199	1,2636	29	24,724
1,0776	10	8,526	1,1683	20	17,051	1,2750	30	25,577

Gegenwart von HCl vermindert die Löslichkeit des $BaCl_2$ in H_2O. In Alk. ist $BaCl_2$ fast unlösl. $BaCl_2,2H_2O$ verliert bei Erhitzen (von 58° an) H_2O, ohne zu schmelzen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 847° (772°). Das Salz wirkt stark antiseptisch.

Anwendung. $BaCl_2$ ist eins der bekanntesten Reagentien zur Erkennung der H_2SO_4 und wird zur Verhütung der Kesselsteinbildung vielfach verwendet. wenn das H_2O schwefelsauren Kalk, den es zersetzt, in erheblicher Menge enthält. Auch in der Thonwaarenindustrie wird es verwendet, wenn die Thone lösl., beim Trocknen auswitternde schwefelsaure Salze enthalten, um diese in unlösl. Verbindungen überzuführen. Endlich dient $BaCl_2$ zur Herstellung von Baryumsulfat.

Baryumnitrat. Zur Darstellung von $Ba(NO_3)_2$ löst man (Ch. Z. 1894. **18.** 67) in eisernen Kesseln unter Einführung von direktem Dampf kryst. $BaCl_2$ in H_2O, bis die Lsg. ca. 32° Bé. zeigt, und zieht nach dem Absetzen die klare Lauge in eine von einem Dampfmantel umgebene kupferne Blase ab. Die zum Sieden gebrachte Lsg. wird unter Umrühren mit der erforderlichen, allmählich einzutragenden Menge $NaNO_3$ umgesetzt; das schwerlösl. $Ba(NO_3)_2$ fällt aus, wird in einem Tropfkasten, welcher derart angebracht ist, dass die Mutterlauge wieder in die Kupferblase zurückfliessen kann, von dieser getrennt und durch Abspülen mit wenig kaltem H_2O gereinigt. Bei grösserem Betriebe saugt man die Mutterlauge mittelst Nutsche ab. Das $Ba(NO_3)_2$ wird in verbleiten Holzkästen von 2,5 m Länge, 1 m Breite und 0,8 m Tiefe umkryst., nachdem man es zuvor in etwas grösseren Behältern in heissem H_2O zu 24° Bé. gelöst und die klare Lsg. nach zwei- bis dreistündigem Absetzen abgehebert hat. Die Krystallisation ist in 2 bis 4 Tagen beendet. Die Mutterlaugen werden zum Lösen neuer Mengen von $Ba(NO_3)_2$ verwendet. Die Kryst. des $Ba(NO_3)_2$ werden in einem Tropfkasten gesammelt und mit wenig kaltem H_2O nochmals gewaschen. Die bei der Umsetzung mit $NaNO_3$ in der kupfernen Blase zurückgebliebene, fast nur aus NaCl bestehende Lauge kann zu weiteren Operationen, z. B. zur Darstellung von NH_4Cl, Verwendung finden.

Eigenschaften. $Ba(NO_3)_2$; MG. 261; mit 52,49 Ba und 47,51 % NO_3; bildet farblose, wasserfreie Würfeloctaëder vom SG. 3,23, ist hygroskopisch, löst sich in H_2O unter Abkühlung. 100 Thle. H_2O lösen nach Mulder bei:

10°	7,0	40°	14,2	70°	23.6	90°	30,6
20	9,2	50	17,1	80	27,0	100	32,2
30	11,6	60	20,3				

SG. und Gehalt der Lsg. bei 19,5° nach Gerlach:

1 % $Ba(NO_3)_2$	1,009	6 % $Ba(NO_3)_2$	1,050
2 „	1,017	7 „	1,060
3 „	1,017	8 „	1,069
4 „	1,034	9 „	1,078
5 „	1,042	10 „	1,087

In verd. HCl und HNO_3 schwerer lösl. als in H_2O. In Alk. ist $Ba(NO_3)_2$ schwer lösl. Zersetzt sich beim Glühen unter Entwickelung von O, N, N_2O_3 und Hinterlassung von BaO.

Anwendung. In der Feuerwerkerei zur Erzeugung von Grünfeuer, zu Sprengpulver, hauptsächlich aber zur Darstellung von BaO_2.

Baryumkarbonat wird erhalten durch Behandlung des Schwefelbaryums (siehe unten) oder des Hydrosulfides mit gasförmiger CO_2. Der demselben beigemengte S wird durch Kochen mit einer entsprechenden Menge BaH_2O_2 gebunden und das gereinigte Karbonat abfiltr. Die ablaufende Flüss. dient zum Lösen von frischem Sulfid (Brock und Marsh, Ch. Z. 1893. **17**. 761).

Anwendung. Das künstliche $BaCO_3$ wird in ausgedehnter Weise zur Herstellung reinfarbiger, von Auswitterungen frei herzustellender Terrakotten und Ziegel (siehe diese) benutzt und ist in dieser Hinsicht wegen seiner grösseren Feinheit dem natürlichen Witherit vorzuziehen. Auch zum Schmelzen von Gläsern und Glasuren (Steingut) wird es benutzt.

Baryumsulfat. Künstlich dargestelltes, gefälltes $BaSO_4$ wird als Malerfarbe, Permanentweiss, Blanc fixe, wegen seiner Deckkraft, seiner Beständigkeit und blendenden Weisse geschätzt. Ausser dem gefällten $BaSO_4$ findet auch das natürliche feingemahlene Sulfat (Schwerspath), das neben dem Karbonat (Witherit) als Ausgangsmaterial für die Herstellung der weissen Ba-Verbindungen dient, in der Papierfabrikation, oder als Zusatz zum Bleiweiss als Farbe ausgedehnte Anwendung.

Schwefelbaryum. Die Darstellung des BaS beruht auf der Reduktion des Schwerspaths mittelst Kohle. Wie bei der Fabrikation von $BaCl_2$ wird $BaSO_4$ mit Kohle innig gemischt, dann das Ganze unter Zusatz von Theer oder Oelen zu einem steifen Brei angerührt und der Versatz in einem Schmelzofen gefrittet. Man kann dieselben Verhältnisse wie bei der Herstellung von $BaCl_2$ unter Weglassung des $CaCl_2$ nehmen. Alle 2 bis 3 Stunden wird der Ofen mit einer neuen Charge beschickt (Ch. Z. 1894. **18**. 67), die zuletzt gemachte Einlage nach vorn gezogen und in gutschliessende eiserne Kästen gegeben, um beim Erkalten eine oberflächliche Zersetzung der Fritte zu verhüten. Gute Schmelzen haben ca. 66 % BaS; die frisch gezogenen Schmelzen ballen sich an feuchter Luft in Folge Aufnahme von H_2O leicht zusammen und überziehen sich mit einer weissen, aus $Ba(OH)_2$ und $Ba(HS)_2$ bestehenden Salzschicht. Derartige fehlerhafte Stücke werden der nächsten Charge wieder zugetheilt.

Eigenschaften. BaS; MG. 169; bildet farblose Kryst. mit 6 Mol. Krystallwasser, welche zwischen 100 und 350° unter Zersetzung des Sulfids entweichen. Das kryst. Sulfid löst sich in H_2O, wird aber durch eine zur vollständigen Lsg. unzureichende Menge H_2O in $Ba(OH)_2$, $Ba(SH)_2$ und Baryumoxysulfid zersetzt. Das wasserfreie BaS leuchtet im Dunklen (Bologneser Leuchtstein, s. o.).

Anwendung. BaS dient hauptsächlich als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Barytpräparate

Prüfung. Der Gehalt der Schmelze an BaS wird während des Betriebes analytisch geprüft, indem man eine Probe der Fritte in heissem H_2O von ca. 60 bis 70° löst, mit HCl ansäuert, vom Rückstand unter Auswaschen desselben abfiltr. und mit H_2SO_4 ausfällt. $BaSO_4$ wird auf BaS umgerechnet.

Baryumoxyd, Baryterde erhält man durch Erhitzen von $Ba(NO_3)_2$, weniger leicht durch Glühen von $BaCO_3$ mit Kohle als grauweisse, sehr schwer schmelzbare Masse, welche unter bedeutender Wärmeentwickelung und Volumenvergrösserung H_2O aufnimmt und sich in Baryumhydroxyd (Aetzbaryt) verwandelt. Dies entsteht auch durch Glühen von Witherit $BaCO_3$ im Wasserdampfstrom und wird gewöhnlich aus BaS dargestellt, indem man 8 Thle. Schwerspath oder künstliches $BaSO_4$ mit 1 Thl. Kohle mischt, unter Zusatz von Theer, Naphtalin oder Oelen in Formen bringt und in eisernen Retorten auf 800 bis 900° erh. Das sich bildende BaS wird dann mit H_2O ausgelaugt und die Lsg. mit ZnO oder CuO zersetzt. Hierbei ist zu beachten, dass ZnO in $Na(OH)_2$ lösl. ist (Martin, Ch. Z. 1892. **16**. 536).

Nach Daudanert und Verbert (B. **1874**. 742) wird eine Lsg. von $BaCl_2$ mit $Mg(OH)_2$ versetzt und CO_2 bis zur vollständigen Fällung des Baryts als $BaCO_3$ eingeleitet. Das Karbonat wird durch Glühen mit Kohle in BaO verwandelt.

Taquet stellt $Ba(OH)_2$ (D.R.P. Nr. 71783) aus $BaCl_2$ mittelst lösl. Metallanoden elektrolytisch dar.

Eigenschaften. BaO ist ein farbloses Pulver, welches beim Erhitzen im Luftstrom O aufnimmt und BaO_2 bildet. $Ba(OH)_2$; MG. 171; mit 80,12 Ba und 19,88% OH; farblose Kryst. mit 8 Mol. Krystallwasser (MG. 315, mit 51,43 H_2O), zieht an der Luft begierig CO_2 an, schmilzt bei 78,5°, lösl. in H_2O zu einer stark alkalischen Flüss. (Barytwasser). 100 Thle. H_2O lösen nach Rosenstiehl und Rühlmann (J. **1870**. 314) bei:

0°	1,5	Thle. BaO	30°	5,0	Thle. BaO	60°	18,76	Thle. BaO
5	1,75	„ „	35	6,17	„ „	65	24,67	„ „
10	2,22	„ „	40	7,36	„ „	70	31,9	„ „
15	2,89	„ „	45	9,12	„ „	75	56,85	„ „
20	3,48	„ „	50	11,75	„ „	80	90,77	„ „
25	4,19	„ „	55	14,71	„ „			

In Alk. ist es sehr schwer lösl. Die wässrige Lsg. zieht ebenfalls CO_2 an.

Anwendung. BaO dient zur Darstellung von BaO_2, $Ba(OH)_2$ zur Abscheidung von Zucker aus Melasse, zur Darstellung von Alkalien aus den Sulfaten, in der Analyse zur Bestimmung der CO_2.

Baryumsuperoxyd. Die Darstellung von BaO_2 zerfällt in zwei getrennte Operationen: Glühen des $Ba(NO_3)_2$ und Ueberführung des BaO in BaO_2. Das Glühen des Baryumnitrates (Ch. Z. 1894. **18**. 68) erfolgt in geschlossenen Chamottetiegeln in einem mit Rosten versehenen Herdofen aus feuerfesten Steinen; als Brennmaterial verwendet man Koks. Auf dem Herd haben 24 Tiegel mit einer Beschickung von je 16 kg $Ba(NO_3)_2$ Platz. Das Anfeuern geschieht mit Holzkohlen, die um den Tiegel geschichtet werden, dann wird mit Koks weiter gefeuert. Die Hitze muss allmählich gesteigert werden; sobald ein Theil des Koks niedergebrannt ist, wirft man neu auf und fährt damit fort, bis die Tiegel bis zum Rande darin eingebettet sind. Nach ca. 4 Stunden kommt das $Ba(NO_3)_2$ in Fluss und bleibt ungefähr

3 Stunden flüss., dann fängt die Masse an, sich zu verdicken, endlich hart zu werden. Nachdem das Feuer abgebrannt ist, lässt man die Nacht über abkühlen, stülpt die Tiegel um, nimmt die Kuchen und thut sie in ein eisernes, die Fritte vor Luftzutritt schützendes Gefäss.

Das Ueberführen in BaO_2. Die erkalteten Kuchen werden in wallnussgrosse Stücke zerschlagen, in 1 m lange eiserne Rinnen gefüllt und diese in gusseiserne, 13 bis 16 cm weite und 2,5 m lange gusseiserne, gutschliessende Rohre gesteckt. Mehrere angefüllte gusseiserne Rohre stehen in einem heizbaren Ofen durch ein leeres, ebensolches Rohr mit einer Trommel, welche mit NaOH gefüllt ist, in Verbindung. Die Trommel hat zwei Böden und ist so eingerichtet, dass das NaOH auf dem mittleren, durchlochten Zwischenboden aufgeschichtet ist. An der Seitenwand lässt man zwischen dem unteren und dem durchlochten Boden durch einen Stutzen Luft eintreten, welche, während der Ofen mit dem System gusseiserner Rohre geheizt wird, das NaOH durchstreicht und so getrocknet und frei von CO_2 an das BaO kommt. Die mit BaO beschickten Rohre werden 3 bis 4 Stunden lang bei einer T. von ca. 700° dunkelrothglühend gehalten; während dieser Zeit ist die Umwandlung in BaO_2 beendet. Nach der Operation werden die gusseisernen Rohre aus dem Ofen genommen; man lässt abkühlen, nimmt das BaO_2, welches eine grünliche Farbe haben muss, heraus und liest graue und weisse Stücke behufs nochmaligen Brennens im Luftstrom aus. Das grünliche Fabrikat wird gemahlen und in trockene, mit Papier ausgelegte Fässer gepackt.

Eigenschaften. BaO_2; MG. 169; mit 81,06% Ba und 18,94% O; farbloses, in H_2O unlösl. Pulver, zieht an der Luft CO_2 an, wird von verd. Säuren unter Bildung von H_2O_2 zersetzt, zerfällt beim Erhitzen in BaO und O.

Anwendung. Zur Darstellung von H_2O_2 und O. Neuerdings wird dem BaO_2 bei der Darstellung von H_2O_2 von dem Natriumsuperoxyd scharfe Konkurrenz gemacht, so dass letzteres Aussicht hat, das BaO_2 und das aus demselben dargestellte H_2O_2 allmählich vom Markte zu verdrängen. BaO_2 dient auch in ausgedehntem Maasse als Bleichmittel; bei der Elementaranalyse verwendet man BaO_2 zu der Untersuchung schwer verbrennender Körper.

Das Baryummetall wurde zuerst von Davy 1808 durch Zerlegen des Baryumoxyds bezw. -karbonats mittelst des Stromes der Volta'schen Säule dargestellt; Bunsen erhielt es aus $BaCl_2$ ebenfalls auf elektrolytischem Wege als goldgelbes, schwach glänzendes, etwas hämmerbares Metall. Auch durch Einwirkung von Kaliumdampf auf Baryt oder Chlorid lässt es sich nach Davy's Angabe darstellen. Am einfachsten erhält man es aus Baryumamalgam, das man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige $BaCl_2$-Lsg. herstellt, durch Abdestilliren im H-Strom. Das Ba, AG. 137, zersetzt das H_2O schon bei gewöhnlicher T.; es schmilzt bei Rothglut und verbrennt mit grünlicher charakteristischer Flamme zu BaO. Es ist spezifisch schwerer als H_2SO_4. Es legirt sich mit Al und Pb, Bi u. s. w., durch H_2O werden die Legirungen zersetzt, wobei das Metall als schwarzer Niederschlag zu Boden fällt.

Prüfung der Ba-Verbindungen. Zur Bestimmung des Ba in allen lösl. Verbindungen benutzt man die Unlöslichkeit des Sulfats, indem man eine mit HCl versetzte Lsg. mit H_2SO_4 fällt. Die Güte von BaO_2 erkennt man daran, dass schon eine kleine Menge der Substanz folgende Reaktion in ausgezeichneter Schärfe gibt. Man übergiesst 0,1 bis 0,2 g desselben mit 10 ccm H_2O und etwas Ae., fügt einige Tropfen Kaliumbichromatlsg. und dann HCl zu und schüttelt schnell um. Durch die frei gewordene Ueberchromsäure färbt sich der Ae. blau, doch verschwindet die Färbung nach kurzem Stehen unter Entwickelung von O.

Verkehr. Der Verkehr (a) Einfuhr, b) Ausfuhr) betrug (Ch. Z. 1891. **15.** 168, 188, 356; 1892. **16.** 225, 372; 1893. **17.** 153, 199; W. J. **1890.** 575) in Hektokilogramm (= 100 kg):

	1890		1891		1892		1893	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Barytweiss.								
Deutschland . . .	132	7 029	192	7 131	147	6 907	638	7 306
Oesterreich-Ungarn .	177	1 502	407	1 094	234	1 454	544	1 893
Barytsalze.								
Deutschland . . .	5 481	11 171	6 902	12 675	8 304	16 132	8 003	22 722

Dem Werthe nach stellte sich der Verkehr des Deutschen Zollgebietes mit dem Auslande (vergl. Ch. Z. 1891. **15.** 1092; 1892. **16.** 781; 1893. **17.** 820; 1894. **18.** 865) für:

	1890		1891		1892		1893	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Barytweiss . . .	2 000	97 000	3 000	93 000	2 000	90 000	8 000	95 000
Barytsalze	80 000	262 000	97 000	317 000	116 000	403 000	128 000	613 000

Demnach überwiegt in Deutschland die Ausfuhr sowohl der Menge wie dem Werthe nach die Einfuhr erheblich; die Ausfuhr von Barytsalzen hat sich in einem Zeitraum von vier Jahren der Menge nach verdoppelt, dem Werthe nach ist sie innerhalb dieser Zeit um das Zweiundeinhalbfache gestiegen. Der Einfuhr- bezw. Ausfuhrpreis bei Barytweiss ist auf 13 Mk. für je 100 kg stehen geblieben, während die Einfuhr- bezw. Ausfuhrpreise sich für Barytsalze auf 16 : 27 Mk. gegen 14 : 25 Mk. für je 100 kg in den Vorjahren gehoben haben.

Strontium und Strontiumverbindungen.

Geschichtliches. Bei dem Dorf Strontian in Argyleshire wurde 1787 ein Mineral gefunden, welches 1790 Crawford und unabhängig von ihm Cruikshank vom Witherit, mit welchem es zuerst verwechselt wurde, unterschieden. 1792 entdeckten Hoppe, Klaproth, Kirwan und Higgins darin eine eigenthümliche Erde, die, Strontianerde, an CO_2 gebunden.

Vorkommen. Sr findet sich wie Ba als Sulfat und Karbonat im Mineralreiche. Das Strontiumsulfat tritt als bläulich-faseriges Gestein (Cölestin) unweit Jena in grösseren Massen auf, ausserdem bei Clifton, auf der Strontianinsel im Huronsee, zu Mokkatam in Aegypten etc., das Karbonat (Strontianit), bei Strontian in Argyleshire und auf selbstständigen Gängen im senonen Mergel des Münster'schen Beckens: Hamm. Dem Ba findet es sich fast ständig beigemengt.

Das Metall wurde analog dem Ba von Davy im Jahre 1808 aus dem Hydrat elektrolytisch dargestellt, später durch Elektrolyse des geschmolzenen reinen Chlorides von Matthiesen (A. **94.** 111). Analog dem Ba hat Franz (J. pr. **107.** 252) das Metall aus dem Strontiumamalgam, welches man durch Erhitzen von Natriumamalgam mit $SrCl_2$ erhält, durch Abdestilliren des Hg im H-Strom gewonnen. Weisses oder gelbliches Metall, AG. 87,5, SG. 2,5 bis 2,58. Es zersetzt H_2O wie Ba schon bei gewöhnlicher T., leichter als Ca und verbrennt an der Luft zu Oxyd mit glänzendem, vorwiegend röthlichem Licht.

Strontiumoxyd, SrO, erhält man durch Erhitzen des Nitrats oder Karbonats als grauweisses Pulver, das sich beim Uebergiessen mit H_2O in Hydrat verwandelt. Nach Conroy (W. J. **1890**. 549) erfolgt die Zersetzung des Karbonats langsam und erst bei anhaltendem (9stündigem) Erhitzen in der Muffel auf Cu-Schmelzhitze (etwa 1100°) vollständig (Soc. Ch. Ind. **1891**. 104).

Strontiumhydroxyd. SrH_2O_2 stellt man aus dem SrS dar, welches man durch energisches Glühen des $SrSO_4$ mit Kohle erhält, indem man letzteres mit CuO umsetzt. Jaquet stellt $Sr(OH)_2$ wie $Ba(OH)_2$ elektrolytisch dar (D.R.P. Nr. 71753) unter Anwendung lösl. Metallanoden aus dem $SrCl_2$ bezw. $BaCl_2$. $Sr(OH)_2$ ist eine starke Base; löst sich in H_2O unter Wärmeentwickelung und kryst. aus ges. heisser Lsg. mit $8H_2O$ in durchsichtigen, an der Luft unter Abgabe von 7 Mol. H_2O leicht verwitternden quadratischen Kryst. 100 Thle. kaltes H_2O lösen 2 Thle. $Sr(OH)_2$, 100 Thle. kochendes H_2O 40 Thle. Die Lsg. reagirt alkalisch und absorbirt leicht CO_2. Da die Sr-Verbindungen nicht wie die Ba-Salze giftig sind, so ist die Verwendung des Aetzstrontiums zur Abscheidung des Zuckers aus der Melasse als in H_2O schwer lösl. Monostrontiumzucker $C_{12}H_{22}O_{11}SrO . 5H_2O$ nach dem von Scheibler ausgearbeiteten Verfahren eine sehr ausgedehnte.

Beim Glühen im O-Strome oder beim Ueberleiten von Luft absorbirt das Aetzstrontium keinen O, unterscheidet sich darin also wesentlich vom Aetzbaryt. Hydrate des SrO_2 erhält man durch Einwirkung von H_2O_2 auf eine Lsg. des $Sr(OH)_2$ in H_2O. Das wasserfreie SrO_2 resultirt beim Erhitzen des Hydrats auf 100° als weissliches Pulver. Eine technische Bedeutung hat dasselbe bislang nicht.

Strontiumsulfid, durch Reduktion des $SrSO_4$ beim Glühen mit Kohle erhalten (W. J. **1890**. 549) verwendet Perl als Enthaarungsmittel, indem er dasselbe mit pulverförmigen, H_2O anziehenden Substanzen wie Kieselguhr, gefälltem kohlensaurem Kalk u. dergl. (D.R.P. Nr. 54127) mischt. SrS ist von weisser Farbe und hat wie die Sulfide das Ca und Ba die Eigenschaft, nach längerem Liegen im Sonnenlicht im Dunkeln zu leuchten. Mit H_2O bildet es krystallisirbares Sulfhydrat SrH_2S_2.

Strontiumchlorid. $SrCl_2$ erhält man durch Auflösen von $SrCO_3$ in heisser HCl. In der Technik wird es aus dem $SrSO_4$ durch Glühen mit Kohle dargestellt, indem man das entstandene SrS mit HCl zersetzt. Es bildet farblose Kryst. mit $6H_2O$, die in H_2O llösl. sind und in der Feuerwerkerei für Rothfeuer Verwendung finden.

Verkehr. Der Verkehr mit Sr-Präparaten betrug (Ch. Z. **1893**. **17**. 153; W. J. **1890**. 613) in Hektokilogramm (= 100 kg) für das Deutsche Zollgebiet:

	Einfuhr	Ausfuhr
1893	3045	894
1892	4591	2464
gegen 1889	7774	1083

Dem Werthe nach stellte sich die Einfuhr (a) bezw. Ausfuhr (b) Deutschlands mit dem Auslande (vergl. Ch. Z. 1891. **15.** 1092; 1892. **16.** 781; 1893. **17.** 820; 1894. **18.** 865):

	1890		1891		1892		1893	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Sr-Präparate . . .	770 000	175 000	318 000	94 000	138 000	123 000	91 000	45 000
Natürl. $SrSO_4$ und $SrCO_3$	233 000	65 000	450 000	58 000	312 000	91 000	300 000	64 000

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass für die Sr-Präparate die Einfuhr- zu den Ausfuhrpreisen von 30 : 60 Mk. (1890) auf 30 : 50 Mk. (1893) für je 100 kg gefallen sind und bei den Rohstoffen die Preise von Einfuhr : Ausfuhr sich von 15 : 20 Mk (1890) auf 3,5 : 17 Mk. (1893) für je 100 kg abwärts bewegt haben.

Magnesium und Magnesiumverbindungen.

Geschichtliches. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts stellte N. Grew aus dem Wasser der Mineralquelle von Epsom ein Salz (Magnesiumsulfat, Bittersalz) dar, welches Hoy 1710 auch aus der Mutterlauge des Seesalzes nach Zusatz von Eisenvitriol gewann. Nach Hoffmann wurde es 1717 auch in Thüringen aus der Mutterlauge der Salzsoolen dargestellt. Im Anfang des 18. Jahrhunderts machte ein römischer Domherr die Magnesia alba als Heilmittel bekannt, 1707 erhielt Valentini in Giessen dies Salz aus der Mutterlauge des Salpeters durch Glühen und Slevogt 1709 durch Fällen mit Alkali. Black unterschied 1755 Magnesia von Kalk, und Bergman untersuchte sie 1775 genauer. In Deutschland nannte man sie Bittersalzerde, Bittererde und nach ihrer Entdeckung im Asbest und Talk durch Marggraf 1759 Talkerde.

Vorkommen. Mg findet sich im Mineralreiche als kohlensaure Magnesia (Magnesit) mehr oder weniger rein, vornehmlich im Veitschthale in Tirol und auf Euböa und mit $CaCO_3$ verbunden in mächtigen Gebirgsmassen, den sogen. Dolomiten. Im Talk, Meerschaum, Speckstein und vielen anderen Mineralien kennen wir es als Silikat, als Sulfat im Kieserit, Kainit und Schönit, ferner in den sogen. Bitterwässern, die als Arznei geschätzt sind, zum Theil neben $MgCl_2$ und $Mg(NO_3)_2$, dem H_2O durch seine Gegenwart einen bitteren Geschmack verleihend und daher vulgär „Bittersalz" genannt. Als $MgCl_2$ und $MgBr_2$ macht es einen wesentlichen Bestandtheil des Meerwassers und vieler Salzablagerungen aus, z. B. an KCl gebunden im Carnallit und an $CaCl_2$ im Tachhydrit in Stassfurt.

Magnesiumsulfat findet sich neben $MgCl_2$ im Meerwasser und vielen Salzsoolen, in bedeutenden Mengen aber in Stassfurt, wo es in ungeheuren Bänken, mit Steinsalz wechselnd oder mit demselben verwachsen, als grauweissliche, durchscheinende Masse von der Zusammensetzung $MgSO_4 + H_2O$, Kieserit genannt, auftritt. Nach Forbes (J. **1866.** 951) finden sich grössere Ablagerungen dieses Salzes in Peru, auch bei Madrid wird es angetroffen. Das Stassfurter Abraumsalz enthält etwa 17 % schwefelsaure Magnesia, die behufs weiterer Verarbeitung vom NaCl, KCl, $MgCl_2$ und $CaCl_2$ getrennt werden muss. Da der Kieserit sich in H_2O erheblich schwerer löst als die vorstehenden Chloride, so erreicht man die Abscheidung durch Auslaugen der Abraumsalze und mechanische Trennung des Kieserits von den Laugen. Das Kieseritmehl, welches zum Theil unter Aufnahme von H_2O als Bittersalz kryst., erhärtet und wird zu 25 kg schweren Blöcken geformt.

Soll es auf Bittersalz, $MgSO_4 + 7H_2O$, verarbeitet werden, so wird es, nachdem es einige Zeit an der Luft gewittert hat und zur Aufnahme von H_2O tauglicher geworden ist, in heissem H_2O unter Einströmen von gespanntem Dampf gelöst. Die sich aus der Lsg. ausscheidenden Kryst. werden von der Mutterlauge befreit, mit kaltem H_2O gewaschen und bei mässiger Wärme (unter 30°, um eine Verwitterung zu vermeiden) getrocknet, vergl. S. 271 ff.

Andere Methoden zur Herstellung von Bittersalz gründen sich zum Theil auf der Gewinnung desselben als Nebenprodukt. Bei der Bereitung künstlicher Mineralwässer aus Magnesit und H_2SO_4 zum Beispiel erhält man als Nebenprodukt Bittersalz. — Wasserhaltiges $MgCO_3$ setzt sich bei Gegenwart von H_2O mit Gyps zu Bittersalz und $CaCO_3$ um, ein Prozess, welchen Findeisen (W. J. **1860**. 255) zur Herstellung von Bittersalz einführte. Häufig gewinnt man bei der Verarbeitung der Alaunerde oder des Alaunschiefers zu Alaun, da sie meist MgO-haltig sind, Bittersalz aus den Mutterlaugen.

Anwendung. Die schwefelsaure Magnesia wird zur Darstellung von K_2SO_4 (nach Grüneberg), von Blanc fixe, d. h. Baryumsulfat verwendet, sie dient als künstlicher Dünger, zum grössten Theil aber in England zum Beschweren der Baumwollgewebe. Sie findet ferner Anwendung zum Färben der Wolle mit Anilinfarben, zum Klären des Rübensaftes und als Arzneimittel. Auch im Kleingewerbe benutzt man $MgSO_4$, in konz. Lsg. mit Dextrin versetzt, zum Ueberziehen von Glasscheiben mit einer Krystallisationsschicht; der festhaftende Ueberzug wird mit Schellacklsg. fixirt.

Erwähnenswerth endlich ist die Verarbeitung des natürlichen $MgSO_4$ in Spanien auf Glaubersalz (J. pr. **66**. 256) durch R. de Luna, welcher aus einem Gemenge von 1,75 Thln. getrocknetem $MgSO_4$ mit 1 Thl. NaCl bei dunkler Rothglut die HCl austreibt. Das mit MgO gemengte Na_2SO_4 wird durch Auslaugen von dieser getrennt.

Chlormagnesium bildet einen Bestandtheil des Meerwassers und der Salzsoolen und kommt in Stassfurt in grossen Mengen an KCl (Carnallit) bezw. an $CaCl_2$ (Tachhydrit) gebunden vor. Man erhält eine Lsg. von Chlormagnesium durch Neutralisiren der MgO mit HCl; die Lsg. wird mit wenig Chlorwasser, sodann mit Magnesia alba in kleinem Ueberschuss versetzt, digerirt und filtr. In Stassfurt erhält man das $MgCl_2$ aus den Mutterlaugen bei der Verarbeitung des Carnallits, des Kainits und bei der Glaubersalzgewinnung durch Eindampfen in jährlichen Mengen von mehreren Millionen Centnern, vergl. S. 282. Zur Darstellung von wasserfreiem $MgCl_2$ mischt man eine heisse Lsg. von $MgCl_2 + 6H_2O$ mit ca. 50% $MgCl_2$. Die beim Erkalten entstehende feste Masse wird in Stücke gebrochen und in einem geeigneten Apparat auf 300 bis 400° erh. Dabei schmilzt das Salz nicht und verliert auch nicht Cl. Zur Entfernung der letzten Spuren H_2O wird noch ein durch H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrockneter Luftstrom von 350° angewandt (Solvay, D.R.P. Nr. 51084). Eine Lsg. von $MgCl_2$ erhärtet mit MgO noch schneller als letztere mit H_2O allein zu basischem Salz und findet daher zur Herstellung von Kitten in ausgedehntem Maasse (vergl. Sorel-Cement) in der Technik Verwendung.

Unterchlorigsaure Magnesia erhält man durch Vermischen der Lsg. von schwefelsaurer Magnesia mit Chlorkalk; sie wird als energisches Bleichmittel (Herzfeld, Das Färben und Bleichen. **1889**. 5) besonders bei zarten Stoffen dem Chlorkalk vorgezogen, da ihr die Nebenwirkung des Aetzkalkes fehlt, vergl. S. 465.

Magnesiumkarbonat findet sich als Magnesit $MgCO_3$ und in Verbindung mit $CaCO_3$ als Dolomit. Den Magnesit benutzt man zur Darstellung von CO_2 und Magnesiumsalzen, zu feuerfesten Ziegeln und zu Cylindern für das Knallgaslicht. Dolomit dient zur Darstellung von Mörtel, Magnesia alba und zu basischem Ofenfutter bei der Fe-Gewinnung. Die künstlich dargestellte kohlensaure Magnesia (Magnesia alba) ist ein basisches Salz und dieses wird in der Fabrik der Washington Chem. Co. bei Newcastle aus Dolomit nach einem von Pattinson angegebenen Verfahren in der Weise dargestellt (Hofmann's Ber. 1875. 557), dass man den Dolomit mit gasförmiger CO_2 unter einem Druck von 5 bis 6 Atm. behandelt. Das $MgCO_3$ löst sich zuerst und lässt sich auf diese Weise leicht vom $CaCO_3$ trennen.

Die Ausführung des Verfahrens, wie sie in einer anderen Fabrik gehandhabt wird, beschreibt Jurisch (Ch. Ind. 1893) sehr eingehend in folgender Weise. Als Rohmaterial dient ein nach seinem MgO-Gehalt in der Mitte zwischen Kalkstein und Magnesit stehender Dolomit von folgender Zusammensetzung:

	1	2	3	4	5
Wassergehalt	4,992	—	0,14	—	—
Calciumkarbonat	53,700	57,9	57,90	55,80	61,21
Magnesiumkarbonat	30,422	41,0	40,90	40,15	32,05
Eisenoxyd	2,437				—
Thonerde					—
Kieselsäure	1,239 (Thonerde + Kieselsäure)	3,4 (Eisenoxyd bis Sand und Thon)	1,70	3,70 (Eisenoxyd bis Sand und Thon)	2.66
Sand und Thon	7,210				—
	100,000	102,3	100,64	99,65	—

1 Dolomit aus Galizien, analysirt von Jurisch; 2 und 3 deutscher Dolomit, analysirt vom Fabrikchemiker; 4 Dolomit vom Sauberge nach Karsten; 5 Analyse eines Dolomit nach B. Kosmann.

Der Dolomit wird zunächst in einem Kalkofen ziemlich stark gebrannt, darauf mit H_2O gelöscht und mit CO_2 zuerst ohne künstlich gesteigerten Druck ges., darauf in liegenden, mit Rührwerk versehenen Cylindern unter einem Druck von 3 Atm. mit CO_2 übersättigt, um Magnesiumbikarbonat in Lsg. zu bringen. Als CO_2-Quelle dient Kalkofengas mit etwa 25 Vol.-% CO_2; man rechnet, dass ein Kalkofen, welcher in 24 Stdn. 5000 kg gebrannten Kalk erzeugt, in derselben Zeit 22000 cbm 25%iges CO_2-Gas liefert. Nach 2 Stdn. etwa ist die Magnesiumbikarbonatlsg. so weit ges., dass 50 ccm der abfiltr. Flüss. 17 ccm Normalsäure erfordern. Nun wird Lsg. und Schlamm, letzterer aus $CaCO_3$ bestehend, in hochstehende Behälter gedrückt, um den Schlamm sich absetzen zu lassen. Die völlig geklärte Lsg. wird in einem stehenden Cylinder durch Dampf zum Kochen erh. (die dabei entweichende CO_2 und der Wasserdampf werden in einem Gasometer aufgefangen und wieder zur Karburation verwendet) und die gefällte kohlensaure Magnesia nach dem Absetzen filtr. Die aus den Filterpressen kommenden Kuchen werden getrocknet und mittelst einer Kreissäge in parallelepipedische Stücke zerschnitten.

Das Fabrikat ist sehr rein und enthält in 100 Gewichtstheilen nach Jurisch:

Magnesiumkarbonat	90,300 %
Calciumkarbonat	0,714 „
Thonerde und Eisenoxyd	0,300 „
Schwefelsäure (SO_3)	0,090 „
Chlor	Spur
Wasser durch Differenz	8,596 „
	100,000 %

Alle unregelmässigen Stücke und die Abfälle von der Kreissäge werden zur Verpackung als Füllmaterial oder zur Herstellung der gebrannten Magnesia (Magnesia usta) durch Brennen in gusseisernen Muffeln in einem kleinen Ofen bei mässiger Hitze verwendet.

Später in Koblenz betreibt die Fabrikation von kohlensaurer Magnesia (D.R.P. Nr. 48891) aus gebranntem Magnesit in der Weise, dass dieser auf einem Kollergang mit H_2O gemahlen und dann in drei hinter einander geschalteten Gefässen mit Gegenstrom von CO_2 ges. wird. In seinem D.R.P. Nr. 60381 beschreibt er ein Verfahren zur Darstellung von voluminösem $MgCO_3$, MgO und $Mg(OH)_2$.

Gebrannte Magnesia aus Magnesit wird mit Natriumbikarbonat und wenig H_2O zu einem Brei angerührt, dadurch findet eine Umsetzung statt und aus dem gebildeten $MgCO_3$ wird das Na_2CO_3 durch Waschen entfernt. Aus dem zurückbleibenden $MgCO_3$ erhält man lockere MgO durch leichtes Glühen und $Mg(OH)_2$ durch Behandeln mit Aetzalkalien.

Das Salzbergwerk Neustassfurt hydratisirt MgO (D.R.P. Nr. 53574) durch Erhitzen mit Wasserdampf auf über 105° in geschlossenen Gefässen und stellt $MgCO_3$ als Nebenprodukt her bei der Zersetzung des Kaliummagnesiumkarbonats und seiner Mutterlaugen (D.R.P. Nr. 57721).

Ausserdem sind viele Methoden zur Darstellung von Magnesia alba aus Chlormagnesiumlaugen angegeben worden.

Eigenschaften. Die Handelswaare bildet weisse, sehr leichte, abfärbende Stücke von Ziegelform, die zerrieben ein sehr lockeres und bewegliches, unfühlbares Pulver liefern, welches sich unter dem Mikroskop vorwiegend als eine Masse dicht in einander gewobener prismatischer Krystallchen erweist. Sie besteht im Wesentlichen aus $4MgO.3CO_2.4H_2O$, nach andern Angaben aus $5MgO.4CO_2.7H_2O$, ist in H_2O sehr wlösl., reagirt schwach alkalisch und verliert beim Erhitzen CO_2 und H_2O, so dass schliesslich MgO zurückbleibt.

Anwendung. Kohlensaure Magnesia dient als Farbenverdünnungsmittel, zu Putz- und Zahnpulver, zur Darstellung von gebrannter Magnesia und CO_2 und als Arzneimittel.

Wirthschaftliches. Nach dem Verfahren, $MgCO_3$ aus gebranntem Dolomit mittelst gasförmiger CO_2 zu gewinnen, fabrizirt man nach Jurisch (Ch. Ind. 1893) in 24 Stdn. etwa 400 kg $MgCO_3$ bei einem Verbrauch von 5 kg Dolomit für 1 kg $MgCO_3$. In monatlichen Durchschnitten erforderte die Fabrikation von 100 kg folgende Mengen:

Roher Dolomit	532 kg	407 kg
Kohle und Koks zum Brennen des Dolomits	186 „	200 „
Kesselkohlen (Dampf)	725 „	725 „
Kohlen für Magnesia usta	— „	141 „
Arbeitslöhne für Fabrikation	10,00 Mk.	10,18 Mk.
Arbeitslöhne für Reparaturen	1,00 „	0,60 „

Die Preise der Rohmaterialien für je 1000 kg in der Fabrik waren folgende

Dolomit	17,00 Mk.
Koks	17,50 „
Steinkohle	13,00 „

Der hohe Kohlenverbrauch wurde hauptsächlich durch schlechte Nachtarbeit verursacht. Für je 100 kg $MgCO_3$ hatte man durchschnittlich 455 kg CO_2 in Form von mehr oder weniger verd. Gasen zu pumpen. Hieraus und aus dem Dolomitverbrauch erkennt man die geringe Ausnutzung der CO_2. Auch der nur 50 bis 60% betragende Gewinn an $MgCO_3$ aus dem Dolomit ist zu gering.

Gebrannte Magnesia, das durch Glühen von kohlensaurer Magnesia dargestellte Magnesiumoxyd MgO, wird durch Glühen von Magnesit oder künstlicher kohlensaurer Magnesia erhalten. Bei Behandlung von geschmolzenem $MgCl_2$ mit Wasserdampf entsteht MgO nach: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$ (Solvay, E.P. v. 9. u. 12. Jan. 1877; Heinzerling und Schmidt, D.R.P. Nr. 41996; Konther, D.R.P. Nr. 41351; Frank, Z. chem. Grossg. 2. 396; Lunge, Sodaindustrie 2. 153). Closson (D.R.P. Nr. 11456) behandelt ein Gemisch von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ mit gebranntem Dolomit. Die Zersetzung erfolgt nach: $CaCl_2 + MgCl_2 + CaO.MgO = 2CaCl_2 + 2MgO$. Scheibler (D.R.P. Nr. 14936) brennt Dolomit und entfernt den Kalk durch Zuckerlsg. oder (D.R.P. Nr. 16575) behandelt $MgSO_4$ mit gebranntem Dolomit (vergl. de Wilde, D.R.P. Nr. 50155; Eschelmann, Ch. J. **1889.** 2, 25, 51; Ch. Z. **1889.** 214). Die aus künstlicher kohlensaurer Magnesia dargestellte gebrannte Magnesia ist um so dichter, je stärker man erh. hatte und je dichter die kohlensaure Magnesia war. Heiss gefälltes basisches Magnesiumkarbonat gibt die dichte, schwer zerreibliche, blendend weisse MgO von asbestartigem Glanz und SG. 3,5 bis 3,6 (Magnesia usta ponderosa s. anglica).

Eigenschaften. Gebrannte Magnesia, MgO; MG. 40, mit 60 Mg und 40 O ist ein weisses, lockeres, sehr voluminöses Pulver von SG. 3,20 bis 3,6, geruchlos, von schwach erdigem Geschmack, lösl. in etwa 55000 Thln. H_2O, reagirt schwach alkalisch, absorbirt an der Luft CO_2 und H_2O. Unter H_2O geht sie in Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$ über. Sie ist bei Weissglut unschmelzbar und im Knallgasgebläse nur theilweise schmelzbar.

Anwendung. MgO dient als Arzneimittel und mit H_2O verrieben und mit schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, bei Vergiftungen mit As als Gegenmittel. Je lockerer sie ist, um so besser ist sie für diesen Zweck verwendbar, da sie von Säuren in diesem Falle leichter gelöst wird. Da MgO hydraulische Eigenschaften besitzt, so dient sie vielfach zur Bereitung von Kitten, künstlichen Steinen (vergl. diese) und dergleichen mehr, besonders in Verbindung mit $MgCl_2$ (Sorel'scher Cement). In Steiermark, Tirol und Schlesien (Frankenstein) wird der in vorzüglicher Reinheit dort vorkommende Magnesit durch scharfes Brennen in gesinterte MgO übergeführt und zur Herstellung von Magnesiaziegeln und Schmelztiegeln verarbeitet, die sich durch eine ausserordentlich hohe Feuerbeständigkeit auszeichnen. Dieselben werden namentlich beim Entphosphorungsprozess (Thomasiren in den Bessemerbirnen und Martinöfen), wobei MgO die H_3PO_4 aus dem schmelzenden Roheisen bindet, ferner in Strontianbrennöfen, wo man ein basisches Ofenfutter nöthig hat, in Bleihütten und Antimonwerken verwendet (vergl. Feuerfeste Steine). MgO dient ferner zu Leuchtstiften, da sie bei Weissglut dasselbe Lichtemissionsvermögen besitzt wie brennendes Mg, im Ammoniaksodaprozess, im Weldon'schen Magnesia-Chlorprozess, zum Reinigen von H_2O und Oelen, als Schutzmittel gegen das Ranzigwerden der Fette, mit Benzin gemischt als Fleckenvertilgungsmittel etc.

Magnesium. Darstellung. Bis zum Bekanntwerden der elektrolytischen Darstellung gewann man das Mg durch Reduktion von $MgCl_2$ vermittelst Na. analog den von Wöhler und später von Deville (D. **140.** 76) für die Gewinnung von Al ausgearbeiteten Methoden. Die Gesammtproduktion betrug nach diesem Verfahren (in England, Amerika und Frankreich) wenig mehr als 60 Doppelcentner.

Puettner schlug vor (D.R.P. Nr. 31319), Magnesit mit Kohle und Fe_2O_3 innig zu mischen und auf starke Weissglut zu erh., wobei das reduzirte Mg verflüchtigt werden soll. Lauterbronn (D.R.P. Nr. 39915) stellt durch Glühen von Ferrocyanmagnesium mit Na_2CO_3 Cyanmagnesiumcyannatrium dar und scheidet daraus durch Glühen mit Zn das Mg ab.

Im Jahre 1852 gelang es Bunsen, das Metall aus $MgCl_2$ mit Hülfe seiner Kohle-Zink-Batterie auf elektrolytischem Wege abzuscheiden. Als Zersetzungszelle benutzte er einen ungefähr 10 cm hohen und 5.5 cm weiten Porzellantiegel, der durch eine bis zur Hälfte hineinreichende Porzellanwand in zwei Hälften getheilt war. Durch den aus Thon hergestellten Deckel gingen die Pole der Batterie, deren negativer Pol mit sägeförmig ausgeschnittenen Zähnen versehen war, damit das sich ausscheidende Metall, welches spezifisch leichter ist als das schmelzende Salz, durch dieselben unter der Oberfläche zurückgehalten wurde. Nach diesem Verfahren scheidet sich das Metall mit wenigen Elementen der Batterie in kurzer Zeit als ein mehrere Gramm schwerer Regulus ab. Ueber die elektrolytische Darstellung von Mg s. Bd. II.

Das in den Handel kommende Metall enthält bis zu 95 % Mg; der Rest besteht aus Si, Fe, Zn und Spuren von Kohle und Al. Wird bei der Darstellung des Mg Salmiak angewandt, so enthält das Metall auch Stickstoffmagnesium. Durch K reduzirtes Metall ist durch einen Gehalt an K dehnbarer als das reine Mg. Zur Reinigung des käuflichen Mg schmilzt man es mit $MgCl_2$ oder mit einer Mischung von $MgCl_2$, NaCl und $CaFl_2$ oder Chlornatriumkalium. Vollkommen rein erhält man aber Mg nur durch Destillation (Deville und Caron, A. ch. [3] **67.** 340; **101.** 359, 632; J. pr. **71.** 64. Sonstädt, D. **169.** 442; J. **1863.** 737).

Eigenschaften. Das Metall ist silberweiss und stark glänzend, es wird an feuchter Luft bald matt und lässt sich zu dünnen Blättern auswalzen. H_2O zersetzt das Metall nicht. AG. 24, SG. 1,75, seine Härte derjenigen des Kalkspaths entsprechend. Sein Schmelzpunkt liegt bei 700 bis 800°, oberhalb desselben beginnt es sich zu verflüchtigen; bei Rothglut verbrennt es unter starker Lichterscheinung zu MgO.

Anwendung. Das Licht des verbrennenden Mg ist von blendender Helligkeit und findet vielfach Anwendung bei photographischen Aufnahmen in dem Tageslicht nicht zugänglichen Räumen; vor der Anwendung des elektrischen Lichtes wurde es neben dem Kalklicht vielfach als Signallicht verwendet, es stellt sich aber für solche Zwecke theurer als das Kalklicht. Beim Verbrennen an der Luft gibt ein 0,3 mm starker Draht eine Lichtstärke von 74 Stearinkerzen (5 auf 1 Pfund), beim Verbrennen in O eine Lichtstärke von 120 Stearinkerzen. Zu den Mg-Fackeln benutzt man Gemische von Mg-Pulver mit Baryum- oder Strontiumnitrat, welche unter Zusatz von Schellack eingeschmolzen und nach dem Pulverisiren in Zinkröhren gefüllt werden.

Verkehr. Der Verkehr mit Mg-Salzen betrug (Ch. Z. 1891. **15**. 168, 188, 356; 1892. **16**. 225, 372; 1893. **17**. 153, 199; 1894. **18**. 164) in Hektokilogramm (= 100 kg) a) Einfuhr, b) Ausfuhr an:

	1890		1891		1892	
	a	b	a	b	a	b
Chlormagnesium:						
für Deutschland	149	83 648	142	108 216	81	80 221
„ Oesterreich-Ungarn	6994	—	7394	71	8721	102
Magnesiumsulfat:						
für Deutschland s. oben Förderung						
„ Oesterreich-Ungarn	137	492	94	567	—	—
Künstl. Magnesiumkarbonat:						
für Deutschland	1902	1663	—	—	1117	977
Natürlichem Magnesit:						
für Deutschland	29 535	4428	—	—	—	—

Dem Werthe nach stellt sich der Verkehr mit Mg-Verbindungen für das Deutsche Zollgebiet mit dem Auslande (Ch. Z. 1891. **15**. 1092; 1892. **16**. 781; 1893. **17**. 820; 1894. **18**. 865) wie folgt, in Mk.:

	1890		1891		1892		1893	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Natürliches Magnesiumkarbonat	148 000	24 000	116 000	52 000	140 000	44 000	112 000	62 000
Künstliches Magnesiumkarbonat	95 000	91 000	39 000	146 000	56 000	54 000	55 000	45 000
Chlormagnesium	1 000	335 000	1 000	433 000	unter 500	321 000	1 000	574 000

Hecht.

Thonerde und Thonerdeverbindungen.

Geschichtliches. Mit Alumen oder Stypteria bezeichnete man ursprünglich Salze mit styptischem Geschmack, die Vitriole und den Alaun, bis Paracelsus den Alaun von den Vitriolen trennte. Die Natur der Erde im Alaun wurde lange als „kalkichte" betrachtet, Pott aber stellte 1746 aus Thon und H_2SO_4 Alaun dar und Marggraf zeigte 1754, dass die Alaunerde vom Kalk verschieden und im Thon mit Kieselsäure verbunden sei. 1827 entdeckte Wöhler das Al.

Vorkommen. Die O-Verbindung des Al, die Thonerde, Al_2O_3, kommt, mit Fe_2O_3 und Kieselsäure verunreinigt, auf Naxos und in Kleinasien, auch in Nordamerika in grösseren Ablagerungen vor und ist unter dem Namen Smirgel bekannt; das krystallinische Material ist wegen seiner grossen Härte als Schleifmittel zum Poliren von Glas, Edelsteinen u. dergl. sehr geschätzt. In reinem Zustande findet sich die Thonerde in hexagonalen Prismen als Rubin, durch Spuren von Chromsäure roth gefärbt, von blauer Farbe als Saphir, in gelben bezw. hellvioletten Kryst. als Topas bezw. oriental. Amethyst und farblos oder undurchsichtig bräunlich als Korund. Auch als Hydrat kommt die Thonerde in krystallisirtem Zustande als Hydrargyllit, Gibbsit und Diaspor vor. Am häufigsten findet man sie in Verbindung mit Kieselsäure, und zwar entweder als Hydrat, zum Theil durch Eisenoxydhydrat ersetzt, als Bauxit und als Thon (Kaolin) oder mit den Silikaten der Alkalien verbunden als Feldspath und Glimmer. Ein dem Thon verwandtes Naturprodukt ist der Alaunschiefer, ein mit Schwefelkies und Braunkohle durchsetztes Thonerdesilikat, das sich in Schottland, Schweden und in der norddeutschen Niederung bei Eisleben u. a. O. findet. Vereinzelt kommt die Thonerde in Form von basisch schwefelsaurem Aluminium als Alaunstein auf vulkanischen kalihaltigen Gesteinen, z. B. bei Tolfa, in Ungarn u. s. w., als Auswitterungsprodukt, vor. Endlich finden sich in der Natur Produkte, in denen die Thonerde die Stelle einer Säure einnimmt, wie der Spinell (Magnesiumaluminat) und der Gahnit (Zinkaluminat).

Thonerde. Aluminiumoxyd. Die reine Thonerde erhält man durch Glühen einiger fabrikmässig hergestellter reiner Thonerdepräparate. Thonerdehydrat und Ammoniumalaun hinterlassen bei heftigem Glühen das Aluminiumoxyd, Al_2O_3, als weisses, amorphes Pulver. Schwefelsaure Thonerde, mit Soda in geringem Ueberschusse versetzt, hinterlässt beim Glühen Thonerde und Na_2SO_4, das durch Auswaschen entfernt wird. Die Thonerde ist äusserst feuerbeständig und schmilzt erst im Knallgasgebläse. Mit NH_4Cl geglüht, verflüchtigt sich Al_2Cl_6. In der Technik findet sie als solche nur vereinzelt Anwendung, z. B. zur Bereitung von Steingut-Unterglasurfarben in der Thonwaarenindustrie; hauptsächlich dient sie zur Darstellung von Al_2Cl_6 (vergl. unten).

Thonerdehydrat. Aluminiumhydrat. $Al_2(OH)_6$ stellt man fabrikmässig dar durch Glühen von Kryolith mit Aetzkalk oder von Bauxit mit Soda im Flammofen. Beim Aufschliessen des Kryolith entsteht unlösl. $CaFl_2$ und lösl. Natriumaluminat: $6NaFl, Al_2Fl_6 + 6CaO = 6CaFl_2 + Al_2(NaO)_6$, welches auf zweierlei Weise verarbeitet wird.

1. Das Natriumaluminat scheidet auf Zusatz von Kalk unlösl. Calciumaluminat ab: $Al_2(NaO)_6 + 3Ca(HO)_2 = 6Na(HO) + Ca_3Al_2O_6$, welches nach dem Auswaschen der Natronlauge in HCl gelöst und von Neuem mit Calciumaluminat versetzt wird:

$$Ca_3Al_2O_6 + 12HCl = AlCl_6 + 3CaCl_2 + 6H_2O$$
$$Al_2Cl_6 + Ca_3Al_2O_6 + 6H_2O = 2Al_2(HO)_6 + 3CaCl_2$$

Das Aluminiumhydrat scheidet sich als flockiger Niederschlag aus und wird durch Waschen gereinigt.

2. Das Natriumaluminat wird durch Einleiten von CO_2 zersetzt; es entsteht Na_2CO_3 und die Thonerde scheidet sich ab.

Diese Methode ist in der Eresund'schen Fabrik in Kopenhagen in Anwendung (B. u. H. Z. 1893. 69; W. J. 1893. 457). Der Kryolith wird gemahlen, mit 1,5 Thln. Kreide vermischt und im Thomsen'schen Kryolithofen in Posten von je 1000 kg bei einer bis zur Rothglühhitze gesteigerten T. unter häufigem Umrühren der Masse calcinirt.

In 24 Stdn. werden 8 Chargen mit einem Aufwand von ca. 1000 kg Steinkohlen von zwei Arbeitern fertiggestellt.

Die aus dem Ofen mittelst langer eiserner Haken herausgezogene Masse wird zu den Auslaugegefässen geschafft; in Eresund verwendet man hierzu einen oben offenen, eisernen, stehenden Cylinder von 2,5 m Höhe und 1,6 m Durchmesser, welcher 15 cm über dem Boden mit einem durchlochten Siebboden versehen ist. Die zum Auslaugen bestimmte Masse wird von oben eingefüllt; man verwendet hierzu schwache, im Laufe der Fabrikation gesammelte Lauge und setzt die Arbeit fort, bis man eine Konzentration von 32 bis 33% Bé. erreicht hat. Auf dem Boden des Auslaugecylinders bleiben $CaFl_2$ und Beimengungen, in die Lsg. geht ein Gemisch von Natriumaluminat über, wobei das quantitative Verhältniss zwischen ihnen ungefähr 1:2 ist. Drei Auslaugekessel sind zum Verarbeiten von 2600 kg Kryolith in 24 Stunden hinreichend.

Das Natriumaluminat wird durch CO_2 zersetzt, es entsteht Na_2CO_3, und $Al_2(OH)_6$ scheidet sich ab; man lässt diese sich absetzen und pumpt die Sodalsg. von 30° Bé. in die Eindampfpfannen, in denen dieselbe konz. wird. Die ca. 32° Bé. starke Sodalsg. lässt man in gusseisernen Schalen kryst. $Al_2(OH)_6$ wird ausgewaschen und in Filterpressen abgepresst; es enthält 40% Thonerde, 2% Na_2CO_3 und 58% H_2O. Bei der Anwendung von 2000 t Rohstoff, von welchem 85 bis 90% aus reinem Kryolith bestehen, werden bis zu 3500 t Soda und 300 t $Al_2(OH)_6$ gewonnen.

$Al_2(OH)_6$ wird in Eresund auf Alaun verarbeitet, das $CaFl_2$ an Flaschenfabriken verkauft.

Durch die Auffindung grösserer Bauxitlager ist die Gewinnung der Thonerdeverbindungen aus dem Bauxit mehr in den Vordergrund getreten und die Verarbeitung des Kryoliths von Grönland etwas verdrängt worden. Die ersten grösseren Bauxitlager wurden in Frankreich in der Gegend von Arles aufgedeckt, seitdem sind mehr oder minder Fe-haltige Ablagerungen dieses Minerals auch bei Mühlbach in

Hessen-Nassau, in der Krain, in der Wochein (daher auch Wocheinit genannt), in Steiermark, Irland und Kalabrien gefunden worden. Die Zusammensetzung des Bauxit ist aus folgenden Analysen ersichtlich (vergl. auch W. J. **1891**. 810; Analysen von Schneider und Lipp):

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	17,47	15,08	13,81	3,73	7,55	} 9,00	}10,40	}14,98	} 7,50	}12,0
TiO_2	3,50	3,56	2,11	0,22	4,44					
Al_2O_3	60,98	65,02	64,54	61,26	57,49	70,38	68,50	64,84	64,6	54,1
Fe_2O_3	2,82	2,14	4,77	8,99	1,63	5,12	3,44	5,38	2,0	10,4
FeO	—	—	—	0,83	0,32	—	—	—	—	—
H_2O hygroskop.	0,42	0,23	2,03	1,50	0,39	}15,50	}17,66	}14,80	}24,7	}21,9
Glühverlust . .	14,61	14,06	12,75	23,49	28,19					

Nr. 1 bis 3 Bauxit von Baux bei Arles in Südfrankreich (O. Herting, Ph. Rundschau 1890. 8. 154). Nr. 4 und 5 amerikanischer Bauxit (O. Herting, Ph. Rundschau 1890. 8. 154). Nr. 6 bis 8 Bauxit von Villeveyras im Departement l'Hérault an der Bahnlinie Montpellier-Béziers (Moniteur Céramique et de la Verrerie 1891. 22. 127). Nr. 9 weisser, Nr. 10 gelber Bauxit aus Feistritz in Ober-Krain (C. Bischof, Die feuerfesten Thone. Leipzig **1876**. 194).

Für die Verarbeitung auf Thonerdeverbindungen wird im Allgemeinen der rothe Bauxit mehr geschätzt als der gelbe oder die weisse Abart, weil derselbe meist kieselsäureärmer und Fe_2O_3 in solcher Form in ihm enthalten ist, dass es zum grössten Theil im unlösl. Rückstande zurückbleibt.

Nach Jurisch (Ch. Ind. 1894. **17**. 90) wird der Bauxit am besten nach voraufgegangenem Brennen fein gemahlen und mit fein gemahlener Soda (Verfahren von Morin) in dem Verhältniss gemischt, dass auf je 1 Mol. Sesquioxyd (Al_2O_3—Fe_2O_3) 1 bis 1,2 Mol. Na_2O kommen. Nur bei erheblichem Kieselsäuregehalt darf der Sodazusatz vermehrt werden. Eine grössere Sodamenge begünstigt beim Calciniren ein Schmelzen der Mischung, die CO_2 wird nicht völlig ausgetrieben und die Aluminatlsg. zersetzt sich leicht. Zum Calciniren dient gleichfalls der Thomsen'sche Kryolithofen, dessen Calcinirbett unter Beibehaltung derselben Rostflächen zur Erzielung einer grösseren Feuerwirkung von 4 : 2,5 m auf 2,75 : 2 m eingeengt wird.

Bei einem Bauxit von 60% Al_2O_3, 20% Fe_2O_3 und 15 bis 18% H_2O wurden in dem von Jurisch beschriebenen Falle auf 285 kg Bauxit 230 kg Na_2CO_3 (95%) zu jeder Charge verwendet. Nach vierstündigem Glühen wurde die Masse gezogen, welche nach dem Abkühlen schmutziggrün aussah und krümelig war. 515 kg Mischung gaben 362 kg Schmelze; in 24 Stdn. wurden 6 Chargen mit 1200 kg Kohlen geschmolzen. Auf das Gewicht des Bauxits gerechnet, erreicht man bei rothem Bauxit 50% lösl. Al_2O_3 oder bis zu fünf Sechsteln der vorhandenen Thonerde in lösl. Form. Im Mittel aus sechs Bestimmungen enthielt in dem angezogenen Falle die Schmelze:

Lösl. Al_2O_3	40,9 %
Na_2O	33,4 „
Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 u. s. w. .	25,7 „
	100,0 %,

so dass molekular auf 1 Mol. Al_2O_3 1,35 Mol. Na_2O kamen. In diesem Falle waren von $285 . \frac{60}{100}$ kg vorhandener Al_2O_3 $362 . \frac{40,9}{100}$ kg oder 86% aufgeschlossen.

Das Auslaugen des Natriumaluminats $Al_2(NaO)_6$ erfordert besondere Vorsichtsmassregeln; da die Oberfläche der Lsg. wie die äussere Schicht des Salzes leicht CO_2 anzieht, so trübt sich die Flüss., besonders wenn sie konz. wird, durch Ausscheidung von Thonerdehydrat. Säuren scheiden ebenfalls Aluminiumhydroxyd aus der Lsg. ab; leitet man einen Luftstrom durch dieselbe, so trübt sie sich sehr bald durch Abscheidung von krystall. Thonerdehydrat in Form von Hydrargyllit $Al_2O_3 . 3H_2O$, während ein geringer Zusatz von Alkali (KOH oder NaOH) entgegengesetzt wirkt (K. J. Bayer, Ch. Z. 1888. **12**. 1391, 1491; 1893. **17**. 39, 82). Das Auslaugen muss daher innerhalb 5 bis 10 Minuten unter Zusatz von etwas kaustischer Soda beendet werden, damit die Lsg. nicht $Al_2(OH)_6$ abscheidet, das mit dem Schlamm verloren geht.

$Al_2(NaO)_6$ enthält in normaler Zusammensetzung im molekularen Verhältniss auf $1 Al_2O_3$ $3 Na_2O$; da in der aus der Schmelze ausgezogenen Lauge jedoch auf 1 Mol. Al_2O_3 nur 1,35 Mol. Na_2O in Folge unvollständiger Auflösung oder alsbald beginnender Abscheidung von $Al_2(OH)_6$ enthalten sind, so könnte man theoretisch dem H_2O noch das fehlende Na_2O zusetzen. In der Praxis ist jedoch der dritte Theil dieser Menge NaOH ausreichend, so dass sich das Verhältniss auf annähernd 1 Mol. Al_2O_3 : 1,8 bis 2 Mol. Na_2O stellt; man hat dann später zum Ausfällen des $Al_2(OH)_6$ eine geringere Menge CO_2 nöthig. Die krümelige Schmelze wird demnach gemahlen und etwa 270 kg derselben mit heissem, mit Na_2O versetztem H_2O (ca. 700 l) in einem mit Rührwerk versehenen hölzernen Bottich unter Erhitzung mittelst eingeführten Dampfes ausgelaugt. Nach 5 bis 10 Min. langem Umrühren lässt man die Lauge, welche eine Konzentration von 35° Bé. haben muss, abfliessen. Die Aluminatlauge muss im Liter mindestens 170 g Al_2O_3 und 182 g Na_2O enthalten. Aus schwächeren Laugen scheidet sich $Al_2(OH)_6$ leicht schleimig ab und lässt sich schwer filtr. In dem von Jurisch angezogenen Falle (Ch. Ind. 1894. **17**. 91) enthielt die Lauge im Liter

$$\left.\begin{array}{l} 174{,}3 \text{ g } Al_2O_3 \\ 190{,}6 \text{ g } Na_2O \end{array}\right\} \text{ oder molekular } 1 Al_2O_3 : 1{,}82 Na_2O.$$

In 24 Stunden werden 6 bis 8 Auslaugungen in obigen Mengenverhältnissen gemacht. Die heisse Lsg. von $Al_2(NaO)_6$ wird in der Filterpresse von dem unlösl. Rückstand durch schnelles Filtriren getrennt. Der Rückstand bei 100° getrocknet hatte beispielsweise folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	7,0 %
Thonerde	9,3 „
Eisenoxyd	55,7 „
Natron	5,0 „
Kohlensäure	3,6 „
Glühverlust	18,9 „
	99,5 %.

Derselbe kann in Gasfabriken zur Reinigung des Leuchtgases von H_2S verwendet werden.

Die abfiltr. klare Lauge wird in einem etwa 3 m hohen Cylinder von 1 m Durchmesser durch eingeleiteten Dampf auf 50 bis 60° erh. und $Al_2(OH)_6$ durch Einpumpen von CO_2 ausgefällt. Man kann mit Kalkofengas von 18 bis 25 Vol.-% CO_2 die Abscheidung von $Al_2(OH)_6$ in körniger Form (bei Anwendung einer Lauge von 35° Bé.) erzielen.

Nach dem Verfahren von K. J. Bayer (D.R.P. Nr. 43977; Ch. Z. 1888. 1893) kann die Zersetzung des Aluminats durch Einführung einiger Kryst. von $Al_2(OH)_6$ bewirkt werden; das auf diese Weise abgeschiedene $Al_2(OH)_6$ ist rein. Das abgepresste, wenig gewaschene Produkt enthält 40% Al_2O_3, 2% Na_2CO_3, 58% H_2O und Spuren von Fe. Die aus den Filterpressen abfliessende Sodalsg. zeigte 28 bis 29° Bé. Da sie meistens etwas $NaHCO_3$ enthält, setzt man etwas kaustische Lauge oder auch etwas Na_2SO_4 zur Erzielung härterer, schönerer Sodakryst. zu, so dass letztere 2 bis 4% Na_2SO_4 enthalten.

In Zeugdruckereien stellt man $Al_2(OH)_6$ durch Fällen heisser Lsgn. von Alaun oder Aluminiumsulfat mit überschüssiger Soda dar, wäscht den Niederschlag einige Male aus und lässt ihn auf Tuchfiltern abtropfen. Er enthält stets basisches Aluminiumsulfat und Natronsalze, ist aber für die in Frage kommenden Zwecke hinreichend rein und soll sogar in gewissen Fällen Vorzüge vor dem reinen Präparat besitzen (Witt). Man hebt ihn als Brei auf und benutzt ihn zur Bereitung von essigsaurer Thonerde und anderen Thonerdebeizen.

Eigenschaften. Feuchtes $Al_2(OH)_6$ ist gallertartig, bei gewöhnlicher T. gummiähnlich oder ein weisses Pulver. Beim Erhitzen verliert es H_2O und hinterlässt beim Glühen zuletzt Al_2O_3. Es ist in H_2O unlösl., löst sich aber in verd. Säuren, Kali- und Natronlauge. Nach anhaltendem Kochen mit H_2O wird es unlösl. in Säuren und Alkalien.

Anwendung. $Al_2(OH)_6$ hat die Eigenschaft, beim Ausfällen aus der Lsg., wenn dieselbe einen organischen Farbstoff gelöst enthält, den betreffenden Farbstoff als fest anhaftende farbige Decke aufzunehmen, wird daher als Beize und zum Fixiren der Farbstoffe auf der Gespinstfaser benutzt, indem mit ihm auf dem Gewebe unlösl. Niederschläge, sogen. Farblacke, erzeugt werden. Auf dieser Eigenschaft beruht seine vornehmliche Verwendung.

Natriumaluminat, Thonerdenatron, $Al_2(NaO)_6$, das bei der Darstellung des $Al_2(OH)_6$ entstehende Zwischenprodukt, wird aus dem mit Soda aufgeschlossenen Bauxit (Verfahren von Morin) durch Auslaugen mit H_2O erhalten. Die Lsg. hinterlässt beim Eindampfen eine weisse, leicht schmelzbare Masse von muscheligem Bruch, die in H_2O llösl. ist. Beim Konzentriren der Lsg. scheidet sich leicht $Al_2(OH)_6$ ab und durch CO_2 wird $Al_2(NaO)_6$ ebenfalls zersetzt (s. o.). Deshalb gibt $Al_2(NaO)_6$, wenn es längere Zeit an der Luft gelegen hat, eine trübe Lsg.

Le Chatelier, Jacquemart und Deville stellen $Al_2(NaO)_6$ durch Auflösen der aus Thonerdesulfat gefällten Thonerde in Natronlauge her. Laur (W. J. 1889. 551; D.R.P. Nr. 52726) schmilzt Bauxit und Kohle mit so viel Na_2SO_4, dass aller S und alles Fe als FeS gebunden werden kann. Die Schmelze wird unter Druck bei 140 bis 150° mit Soda oder Aetznatron in einer mit Filtrirvorrichtung versehenen Kugelmühle ausgelaugt.

Man benutzt $Al_2(NaO)_6$ als Beize in der Färberei und Zeugdruckerei, zur Bereitung von Lackfarben, in der Papierfabrikation als Leimflüss., zum Härten von Gyps und Steinen, anstatt des Alauns zur Herstellung der Thonerdeseifen und zum Verseifen der Fette in der Kerzenfabrikation.

Die Herstellung des $Al_2(NaO)_6$ hat erst in den letzten Decennien durch die Auffindung bedeutender Bauxitlager Bedeutung erlangt.

Ueber die Analyse des $Al_2(NaO)_6$ s. Lunge (Z. ang. Ch. **1890**. 228, 298).

Alaun.

Vorkommen. Alaun findet sich als Auswitterungsprodukt auf dem Alunit oder Alaunstein, vorzugsweise in vulkanischen Gegenden wie bei Tolfa bei Civita Vecchia, auf den vulkanischen Inseln Volcano und Milo, bei Pozzuoli und in Ungarn. Der Alaunstein ist ein basisches Kalithonerdesulfat, entstanden durch die Einwirkung der von der vulkanischen Thätigkeit herrührenden SO_2, die sich durch Luft und Feuchtigkeit zu H_2SO_4 oxydirt, auf die in den Laven, trachytischen und feldspathartigen Gesteinen enthaltene Thonerde und Kalisilikate. Die Zusammensetzung des natürlichen Alaunsteins von Tolfa ist nach Mitscherlich:

Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO(BaO)	SO_3	H_2O
36,8	9,0	1,8	1,0	38,6	12,7 %

und lässt sich ausdrücken durch die Formel:

$$K_2SO_4, Al_2(SO_4)_3, 2Al_2O_3 + 6H_2O \text{ oder } K_2SO_4, Al_2(SO_4)_3, 2Al_2(OH)_6,$$

woraus sich durch Theilung und Zusammenziehen ergiebt: $K(AlO)_3(SO_4)_2 + 3H_2O$.

Darstellung aus Alaunstein. Der Alaunstein lässt sich durch H_2O nicht auslaugen, da er aus unlösl. basischem Alaun besteht; wird er aber bei einer T. von mindestens 450° geröstet, so verliert er Hydratwasser, zerfällt und wird lösl. Auf diesem Verhalten beruht die Gewinnung des sogen. römischen oder kubischen Alauns zu Tolfa, wo man den in Stücke zerschlagenen Alunit in Haufen oder niedrigen Schachtöfen bei einer wenig über 500° liegenden T. brennt — eine zu hohe T. muss wegen etwaigen H_2SO_4-Verlustes vermieden werden — und nach dem Brennen in langen gemauerten Behältern aufschichtet und ihn unter Anfeuchten einige Monate lang verwittern lässt. Darauf wird der Alaun mit warmem H_2O, zuweilen auch unter Zusatz von H_2SO_4, ausgelaugt und die Lauge, nachdem sich die ungelöste Thonerde zu Boden gesetzt hat, abgehoben und zur Krystallisation eingedampft. Der römische Alaun, da er aus einer basischen Alaun enthaltenden Lauge kryst., setzt sich in Würfeln ab; die Kryst. sind von eingeschlossenem Fe_2O_3 zuweilen leicht röthlich gefärbt, letzteres bleibt aber beim Lösen in H_2O zurück. Die rothe Farbe des römischen Alauns wird jetzt häufig durch Zusatz von Ziegelmehl zu dem gewöhnlichen Alaun nachgeahmt. Wegen seiner Reinheit ist der römische Alaun sehr geschätzt.

Darstellung aus Alaunerde und Alaunschiefer. Verbreiteter als der Alaunstein und deshalb für die Alaunbereitung wichtiger sind das Alaunerz oder die Alaunerde und der Alaunschiefer. Erstere ist ein kohle- und bitumenhaltiger, von Schwefelkies und Glimmer durchsetzter Thon, welcher über oder zwischen Braunkohle steht. Nach Müller (J. pr. 59. 257) ist die Alaunerde aus einem von abgestorbenen Pflanzenresten durchsetzten Thonschlamm entstanden,

welcher von $FeSO_4$-haltigem H_2O durchdrungen wurde, wobei die Fe-Verbindung durch die organischen Beimengungen reduzirt worden ist. Die Alaunerde enthält S und FeS in äusserst feiner, oft durch das Mikroskop nicht wahrzunehmender Feinheit; sie findet sich über die norddeutsche Tiefebene verbreitet, z. B. bei Freienwalde an der Oder, bei Muskau in der Lausitz, bei Eisleben u. a. O. Der Alaunschiefer gehört einer älteren Formation an; er ist ein stark bitumenhaltiger, Schwefelkies führender, zuweilen auch von Feldspath durchsetzter Thonschiefer. Man findet ihn im Uebergangsgebirge, oft als festes Gestein im Steinkohlenflöz, chemisch im Wesentlichen der Alaunerde gleich zusammengesetzt. Bekannte Fundorte sind die Rheinprovinz — Trier, Düsseldorf, der Harz und Böhmen.

So hatte nach J. Schardinger (Berg- und Hüttenm. Jahrb. **1890**. 245; W. J. **1891**. 3) der älteste Bergbau des Elbogen-Karlsbader Braunkohlenreviers den Zweck der Gewinnung von Alaunerzen. Die Mineralwerke von Altsattl, Littmitz und Münchhof gewannen die Schwefelkiese, die in Schieferthonschichten von durchschnittlich 0.5 m Mächtigkeit in geringer Tiefe unter Tags vorkommen, ferner die unmittelbar unter diesem Waschwerk sich findende Minera, das ist ein verschieden mächtiges Flöz einer lössartigen, mit fein vertheiltem Schwefelkies durchsetzten Kohle. Der Schwefelkies des Waschwerkes wurde zur S-, der Abbrand zur Eisenvitriol- und (als Vitriolstein) zur Oleumerzeugung verwendet, die Minera hingegen wurde auf die Halden gestürzt und aus den dort in Folge der Selbstverbrennung sich bildenden Salzen die schwefelsaure Thonerde zur Alaunerzeugung gewonnen. Eine derartige Produktion war in Altsattl schon 1673 in Betrieb.

In der Alaunerde und dem Alaunschiefer ist der Alaun nicht wie im Alaunstein als solcher enthalten, sondern muss durch Aufschliessen der Kiese gebildet werden. H_2O zieht aus der frisch gegrabenen Erde oder aus dem Schiefer Thonerdeverbindungen überhaupt nicht aus. Ueberlässt man aber die locker gelagerten Rohstoffe eine Zeit lang der Einwirkung der Luft, so nehmen die durch die ganze Masse ausserordentlich fein vertheilten Schwefelkiestheilchen O auf und verwandeln sich in Eisenvitriol und freie H_2SO_4 nach: $FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4$, welche letztere auf den Thon aufschliessend einwirkt. Es bildet sich also Aluminiumsulfat. Nebenher geht aber auch der Zersetzungsprozess des Eisenvitriols in Folge der anhaltenden Einwirkung des O der Atm. weiter, indem $FeSO_4$ in unlösl. basisches $Fe_2(SO_4)_3$, lösl. $Fe_2(SO_4)_3$ und freie H_2SO_4 zerlegt wird.

Wenn eine völlige Umsetzung unter gewöhnlichen Verhältnissen durch die Gegenwart des Bitumens und der Kohle theilweise wieder rückgängig gemacht oder überhaupt verhindert wird, so findet eine Zerlegung in obigem Sinne dennoch bis zu einem gewissen Grade statt und das lösl. Eisensulfat und H_2SO_4, welche sich bei der theilweisen Verwitterung des Eisenvitriols bilden, wirken weiter aufschliessend auf die thonigen Bestandtheile der Erde. Die bei diesem Oxydationsprozess frei werdende Wärme erhöht die T. der zu Haufen geschichteten und von Luftkanälen durchquerten Erden (H. Seger, Die technische Verwerthung schwefelkiesführender Schiefer und Thone der Stein- und Braunkohlenformation. Neuwied und Leipzig 1869), so dass zum Theil ein natürliches Abrösten der Kiese eintritt, wodurch der Prozess modifizirt und beschleunigt wird. Unter Umständen muss man durch Wässern oder durch Umschaufeln der Entzündung der Erze vorbeugen; ist das zu verarbeitende Rohmaterial sehr hart, wie es beim Alaun-

schiefer meistens der Fall ist, so zieht man dem langwierigen Verwitterungsprozess ein künstliches Rösten in Halden oder in besonderen Röstöfen vor.

Der Röstprozess verläuft im Wesentlichen in folgender Weise. In den aufgehäuften Rohstoffen, welche von unten her entzündet werden und bei spärlicher Luftzufuhr nur langsam verglimmen dürfen, oxydiren sich der S und der Schwefelkies zu SO_2 und H_2SO_4. Das von Knapp beobachtete Auftreten der letzteren neben SO_2 beim Rösten von Kiesen und beim Verbrennen von S ist für die Gewinnung von Thonerdesulfat und Alaun von ebenso grosser Bedeutung wie die Umwandlung von schwefligsaurem Aluminium, besonders wenn es feucht gehalten wird, in Sulfat durch Aufnehmen von O aus der Luft. Die Umwandlung der durch den Einfluss der Säuren auf den Thonschiefer gebildeten schwefligsauren Thonerde in Sulfat geht langsam vor sich, es ist daher erforderlich, will man eine lohnende Ausbeute erzielen, die gerösteten Erden längere Zeit behufs weiterer Einwirkung der Luft verwittern zu lassen; sogleich nach dem Rösten verarbeitete Erden und Schiefer liefern bis ein Sechstel weniger Thonerdesulfat als solche, die nach dem Röstprozess ein bis zwei Jahre lang an der Luft gewittert haben. Die Umwandlung des durch den Röstprozess gebildeten $FeSO_4$ erfolgt in derselben Weise, wie bei dem oben geschilderten Verwitterungsprozess, indem sich Oxydsulfat und H_2SO_4 bildet. Beim Rösten ist es von Wichtigkeit, die Erhitzung der Halden nur so hoch steigen zu lassen, dass sich das schwefelsaure Aluminium nicht zersetzen kann; man errichtet die Halden daher über horizontalen, durchbrochenen Kanälen, die aus Backsteinen hergerichtet sind; dieselben sind von senkrecht aufsteigenden Schächten unterbrochen, die zur Regelung der T. in geeigneter Weise geöffnet und geschlossen werden. Die gerösteten Rohstoffe nennt man geröstete Alaunerde.

Auf den mehrere Jahrhunderte alten Alaunwerken (seit 1580 im Betrieb) von de Laminne zu Ampsin und Flône bei Lüttich, wo ein kalihaltiger Thonerdeschiefer verarbeitet wird, werden die aus den Zinkblende-Röstöfen abziehenden, SO_2 enthaltenden Gase, zugleich mit Luft und Wasserdämpfen durch Kanäle in alte Alaunschieferhalden geleitet. Die SO_2 der Abgase wird auf diese Weise nicht nur ihres schädigenden Einflusses für die Umgegend beraubt, sondern auch noch zur Fabrikation von Thonerdesulfat in fast kostenloser Weise verwerthet, indem sie sich beim Durchstreichen der Thonschiefer mit der Thonerde verbindet. Die Tagesproduktion (Hofmann, Entwickelung der chem. Ind. 1. 636) beträgt dort 1000 kg Thonerdesulfat und 5000 kg Alaun.

Das Auslaugen der durch Verwitterung bezw. durch Rösten und späteres Nachwittern aufgeschlossenen Rohmaterialien geschieht zuweilen durch direktes Bewässern der Haufen, die man zu diesem Zweck auf einer aus Thon gestampften und daher für H_2O undurchdringlichen Schicht errichtet hat; meistens aber bringt man die geröstete Alaunerde in hölzerne oder gemauerte Auslaugebehälter, das sogen. Waschwerk. Diese Behälter sind etwa 1,5 m tief, 7 bis 8 m lang und etwa 5 m breit; der Boden derselben besteht aus festgestampftem Thon. Zweckmässig legt man das Waschwerk terrassenförmig an, zu mehreren Reihen neben einander; die Kästen werden bis

zu drei Vierteln ihrer Höhe mit gerösteter Erde, dann mit H_2O gefüllt. Das Auslaugen wird in der Weise geleitet, dass man die schwache Lauge des ersten (oberen) Behälters nach einer gewissen Zeit in den nächsttieferen zweiten leitet und aus diesem in den dritten und so fort, bis sich die Lauge nach Möglichkeit konz. hat. Aus dem Waschwerk gelangt die Lauge, wenn sie hinreichend ges. ist, in die Rohlaugensümpfe, gemauerte oder verbleite Behälter, aus denen sie nach dem Klären versotten wird. Man klärt und verarbeitet die Lauge erst weiter, wenn sie ein SG. von 1,16 erreicht hat; eine weniger starke Lauge wird entweder nochmals auf unausgelaugtes Röstgut gegossen oder auf einem Gradirwerk (wie man solche auch zum Konzentriren der Salzsoolen verwendet) konz., indem man die Lauge über Dornwände herabtropfen lässt. Dieses Verfahren ist zugleich ein Reinigungsprozess, indem sich das in der Lauge enthaltene $CaSO_4$ und ein Theil des $Fe_2(SO_4)_3$ als Dornstein an den Wänden des Gradirwerkes abscheidet. Das Auslaugen der gerösteten Erde ist meistens in einer Operation nicht beendet: sie enthält immer noch Partien, die durch das Rösten und Verwittern noch nicht vollständig aufgeschlossen sind. Man häuft die einmal ausgelaugten Erden daher noch ein zweites, zuweilen noch ein drittes Mal auf und unterwirft sie nochmals dem Einfluss der Witterung und dem folgenden Auslaugeprozess, so lange der Gehalt an Thonerde eine Verarbeitung auf Aluminiumsulfat oder Alaun noch lohnend erscheinen lässt.

Nach dem Klären der Rohlauge, d. h. nachdem sich die schlammigen Verunreinigungen abgesetzt haben, wobei Gyps und basisches Eisenoxydsulfat zum Theil mit zu Boden fallen, kommt dieselbe in das Siedehaus. Hier ist die Abscheidung der Fe-Verbindungen die Hauptsache. Da die Rohlauge $FeSO_4$ in erheblichem Maasse enthält, je nach der Menge des in dem Rohmaterial enthaltenen Schwefelkieses und je nach der auf die Verwitterung verwendeten Zeitdauer (mit der Länge der zum Verwittern gegebenen Zeit vermindert sich der Gehalt an Oxydulsalz), so wird in den Alaunwerken häufig die Herstellung von Thonerdesulfat und Alaun mit einer Vitriolgewinnung verknüpft. Der beim Klären im Rohlaugensumpfe abgeschiedene Schlamm wird calcinirt und gibt je nach dem Gehalt an Fe_2O_3 eine heller oder dunkler gefärbte braunrothe Anstrichfarbe. Die geklärte Rohlauge wird durch Eindampfen in Bleipfannen oder, da dieselben leicht durchschmelzen, in eisernen oder gemauerten Behältern, welche den Herd eines Flammofens bilden, durch die darüber streichende Flamme konz. Sobald sich aus einer Probe beim Erkalten $FeSO_4$ ausscheidet, bringt man die Lauge in die Krystallisirbottiche, in denen sich der weniger llösl. Vitriol als sogen. Schmand krystallinisch abscheidet. Die Mutterlauge enthält das Thonerde- und Eisenoxydsulfat und wird bis 1,4 SG. eingedampft. Während dieser Operation scheidet man das $Fe_2(SO_4)_3$ ab, indem man es durch Zusatz von Fe in das schwerlösl. Oxydul überführt; besonders empfehlenswerth ist der Zusatz von Fe beim Konzentriren in gusseisernen Pfannen, da dieselben bei Gegenwart von Fe weniger stark angegriffen werden.

Nach dem Absetzen des Fe-Salzes kommt die sogen. Gar- oder Gutlauge noch heiss in die Rührkästen zum Mehlmachen oder Präcipitiren, was durch Zusatz eines K-Salzes oder eines NH_4-Salzes

geschieht, je nachdem man Kalium- oder Ammoniumalaun herzustellen beabsichtigt. Die Lsg. des betreffenden Alkalisalzes, das sogen. Fluss- oder Präcipitirmittel, bildet mit dem Thonerdesulfat den Alaun, welcher in der Kälte schwer lösl. ist und sich daher beim Erkalten nach und nach abscheidet. Um die Bildung grösserer Kryst., welche sich bei ruhigem Stehen der Flüss. abscheiden würden, zu verhindern, da dieselben leicht Mutterlauge mit einschliessen und durch dieselbe verunreinigt werden könnten, wird während des Erkaltens fleissig gerührt. In Folge dessen scheidet sich der Alaun als feines Krystallpulver, sogen. Alaunmehl, ab.

Von wirthschaftlicher Bedeutung für die Alaunfabrikation ist die Wahl des Präcipitirmittels, da KCl billiger ist als K_2SO_4. In erster Linie wird der Zusatz des einen oder anderen Salzes oder die Anwendung beider durch den Charakter der Gutlauge, d. h. durch ihren Gehalt an Eisenoxyd- und Oxydul- und an Magnesiasulfat bestimmt. Aus reiner Aluminiumsulfatlsg. wird durch eine äquivalente Menge K_2SO_4 allemal der ganze Gehalt an Thonerdesulfat als Alaun gefällt — es bleibt nur ein kleiner Rest in der Mutterlauge zurück. KCl scheidet dagegen aus reiner Thonerdesulfatlsg. nur einen Theil der Thonerdeverbindung als Alaun ab, indem das zur Bildung des Alauns erforderliche K_2SO_4 dem Aluminiumsulfat die entsprechende Menge H_2SO_4 entzieht. Es vollzieht sich zwischen dem Aluminiumsulfat und dem KCl also eine theilweise Umsetzung zu K_2SO_4 und Al_2Cl_6 nach:

$$4 Al_2(SO_4)_3 + 6 KCl = 3[Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4] + Al_2Cl_6.$$

Das Al_2Cl_6 bleibt in Lsg. und es wird mithin ein Viertel des Thonerdesulfats für die Alaunbildung werthlos. Bei der Alaunfabrikation im Grossen hat man aber immer eine von Eisen- und Magnesiumsulfaten verunreinigte Thonerdesulfatlauge; fügt man zu dieser KCl, so wird die in diesen schwefelsauren Salzen vorhandene Menge H_2SO_4 zur Alaunbildung gleichfalls herangezogen, indem sich diese Sulfate mit dem Chlorid gleichfalls umsetzen. Ein gewisser Prozentsatz der Lauge an $FeSO_4$ bezw. $MgSO_4$ ist daher nicht unvortheilhaft, wenn man zum Theil mit KCl arbeiten kann; wenig anwendbar ist das letztere dagegen, wenn man die Mutterlauge auf Vitriol oder Bittersalz weiter verarbeiten will. Der Thonerdekaliumalaun (bezw. Ammoniumalaun) kann wegen seiner Schwerlöslichkeit in H_2O leicht Fe-frei dargestellt werden. So lange dem Thonerdesulfat nicht mehr K_2SO_4 als in äquivalenter Menge zugesetzt wird, kann sich nur der Thonerdealaun bilden, und selbst wenn das Alkalisulfat in geringer Menge vorherrschte, so würde der Eisenalaun wegen seiner grossen Löslichkeit in H_2O in der Mutterlauge zurückbleiben. Der Ammoniumthonerdealaun ist in H_2O wenig leichter lösl. als die entsprechende K-Verbindung, seine Reindarstellung kann daher in derselben Weise bewirkt werden wie beim Kaliumalaun. Anders verhält sich dagegen die llösl. Na-Verbindung.

Die Abscheidung des $FeSO_4$ aus der Gutlauge kann man auch durch PbO_2 bewerkstelligen, wobei die Thonerde gelöst bleibt. Das abgeschiedene Fe_2O_3-haltige PbO_2 wird durch Behandeln mit verd. HNO_3 wieder regenerirt. Auch durch eine Lsg. von gelbem Blutlaugensalz kann man das Fe abscheiden, ein Verfahren, dessen man sich z. B. bei der Verarbeitung der Lauge auf Aluminiumsulfat bedient. Diejenigen Alaunwerke, welche nebenher $FeSO_4$ nicht herstellen, arbeiten

am vortheilhaftesten, wenn sie eine an Fe-Verbindungen möglichst arme Rohlauge zu erhalten suchen. Der Gehalt der Lauge an Fe, namentlich an $FeSO_4$, ist beim Röstprozess, bei welchem dieselbe weniger reichlich gebildet bezw. unter dem Einfluss der höheren T. zum Theil wieder zersetzt werden, weit geringer als bei der Verwitterung.

Die über dem auskryst. Alaunmehl stehende Mutterlauge ist schwach grünlich gefärbt, da sie, wenn das Fe nicht anders abgeschieden worden, Fe-Salze enthält (daneben auch je nach der Fabrikationsmethode Mg-Salze). Die Verwerthung derselben kann in der einen oder der anderen Richtung erfolgen.

Das Alaunmehl wird mit H_2O gewaschen auf Centrifugen von der anhaftenden Mutterlauge befreit und aus heissem H_2O umkryst. Die heisse Lsg. (am besten von 1,5 SG.) wird in die cylindrischen Krystallisirgefässe (Waschgefässe) gegeben und sich selbst überlassen. Nach beendeter Krystallisation hebert man die Mutterlauge ab und stürzt das Gefäss um; der Alaun bildet nun eine zusammenhängende Masse und kommt als krystallisirter Alaun (*raffinirter Alaun, Wachskrystalle*) oder in gemahlenem Zustand in den Handel.

Gewinnung aus anderen Rohmaterialien. Neben der Alaunerde und dem Alaunschiefer kommen für die Herstellung des Alauns als Rohmaterialien noch der *Bauxit*, der *Kryolith* und die *Fe- und kalkarmen Thone* in Betracht.

Die Verarbeitung des *Bauxit* bezw. *Kryolith* geschieht in der bei der Herstellung von $Al_2(OH)_6$ bezw. $Al_2(NaO)_6$ besprochenen Weise. Der Bauxit liefert beim Rösten mit Soda bezw. beim Kochen mit Natronlauge oder beim Schmelzen mit Kohle und Na_2SO_4 lösl. $Al_2(NaO)_6$; ebenso der Kryolith beim Glühen mit Aetzkalk oder $CaCO_3$. Aus dem $Al_2(NaO)_6$ wird die Thonerde durch Einleiten von CO_2 abgeschieden und in verd. H_2SO_4 gelöst, darauf entweder auf Alaun oder auf Thonerdesulfat weiter verarbeitet. Die Sodalauge wird geklärt, abgehebert und eingedampft oder auf Aetznatron weiter verarbeitet.

Die Herstellung des Alauns aus *eisen- und kalkarmem Thon* geschieht durch Aufschliessen desselben mit verd. H_2SO_4. Am geeignetsten sind die geschlämmten Kaoline und die sogen. feuerfesten plastischen Thone, falls sie wenig Fe_2O_3 enthalten, da sie oft aus fast reiner kieselsaurer Thonerde $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$ mit einem Thonerdegehalt von 40 % bestehen. Mit Bezug auf das Vorkommen derselben möge auf die bei der Beschreibung der Thonwaarenfabrikation an geeigneter Stelle angezogenen ausgiebigen Fundorte in Deutschland verwiesen sein. Bei der Verarbeitung fetter Thone werden dieselben zuerst calcinirt, dann gepulvert und in die siedende H_2SO_4 von 1,52 SG. (Kammersäure) gefüllt. Die Masse wird noch eine Zeitlang erw. und durchgekrückt, sie schäumt auf und verdickt sich in Folge ausgeschiedener Kieselsäure. Nach dem Erkalten wird der zum Theil erstarrte Brei mit H_2O oder mit thonerdesulfathaltiger Rohlauge ausgezogen und durch Absetzenlassen und auf Filterpressen von der Lauge getrennt. Die Lauge wird in der oben beschriebenen Weise auf Alaun oder Thonerdesulfat weiter verarbeitet. Zuweilen laugt man die aufgeschlossene Masse nicht aus, sondern lässt sie erstarren, mahlt sie fein und verwendet sie zum Leimen geringerer Papiersorten unter

dem Namen rohe schwefelsaure Thonerde oder Alum-cake. Die Herstellung von Alaun aus Thon durch Aufschliessen mit H_2SO_4 ist in neuerer Zeit vielfach in Aufnahme gekommen, während die Versuche, Hochofenschlacken, Feldspath und dergleichen Gesteine mit hohem Thonerde- und gleichzeitigem Alkaligehalt für die Herstellung von Thonerdesulfat oder Alaun als Rohmaterialien zu verwenden, bislang als erfolglos bezeichnet werden müssen.

Eigenschaften. Kaliumalaun, $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$; MG. 949; mit 18,33% K_2SO_4 36,15%; $Al_2(SO_4)_3$, 45.52% H_2O, kryst. in Folge seiner Schwerlöslichkeit in kaltem H_2O aus den erw. Lsgn. leicht, und zwar in Oktaëdern. In 100 Thln. H_2O lösen sich bei

	kryst.	wasserfrei		kryst.	wasserfrei		kryst.	wasserfrei
0°	3,9	2,1	40°	31,0	14,9	80°	134,5	45,7
10	9,5	5,0	50	44,1	20,1	90	209,3	58,6
20	15,1	7,7	60	66,6	26,7	100	357,5	74,5
30	22,0	11,0	70	90,7	35,1			

Gehalt der Lsgn. und SG. bei 17,5° nach Gerlach:

SG.	kryst.	wasserfrei	SG.	kryst.	wasserfrei
1,0205	4	2,1792	1,0635	12	6,5379
1,0415	8	4,3548	1,0690	13	7,0824

Die wässerige Lsg. reagirt stark sauer und löst Fe und Zn unter Entwickelung von H; sie schmeckt süsslich, zusammenziehend und siedet bei 111,9°. In Alk. ist der Alaun nicht lösl. Beim Liegen an der Luft beschlägt der Alaun, wird undurchsichtig weiss, indem er einen Theil seines Krystallwassers abgiebt. Im Wasserbade erh., schmilzt er bei 92,5° in seinem Krystallwasser, bleibt beim Abkühlen noch einige Zeit flüss. und erstarrt dann zu einer zusammenhängenden kryst. Masse. Wird der Alaun in einer Schale geschmolzen, so schäumt er stark auf, bläht sich auf und geht unter Abgabe von H_2SO_4 in eine weisse, lockere Masse über, den sogen. gebrannten Alaun (Alumen ustum).

Der in Würfeln krystallisirende kubische Alaun entsteht beim Verdunsten einer neutralen Alaunlsg. bei gewöhnlicher oder wenig (bis zu 40 bis 45°) erhöhter T., wenn man der Alaunlsg. Alkalikarbonat, Aetzkali, Aetzkalk oder Thonerdehydrat zusetzt, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet, der vor dem Hinstellen der klaren Flüss. zum Auskrystallisiren abfiltr. wird. Polis (B. 1880. 13. 360) erhielt schöne durchsichtige Würfel beim Auflösen von 250 g gewöhnlichem, octaëdrischem Alaun in 800 ccm H_2O bei 25 bis 30° und Zusatz von 45 g entwässertem Na_2CO_3 bei freiwilligem Verdunstenlassen. Es bilden sich zuerst Kryst. von octaëdrischer Form, die aber bei weiterem Wachsen in kubische übergehen. Wie hier das Alkali, so bewirkt im Grossen die Gegenwart von $Al_2(OH)_6$, welche beim Ausziehen des gerösteten Alaunsteins mit H_2O in der Lsg. vorhanden ist und sich aus derselben absetzt, die Abscheidung des kubischen Alauns. Die Zusammensetzung desselben erkannte Loewel (Graham-Otto 1886. 4. [1] 64) entsprechend derjenigen des octaëdrischen Alauns.

Ammoniumalaun, $(NH_4)_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$; MG. 907; mit 14,56% $(NH_4)_2SO_4$, 37,81% $Al_2(SO_4)_3$, 47,63% H_2O, ist äusserlich von der K-Verbindung nicht zu unterscheiden; Aetznatron macht jedoch NH_3 aus demselben frei.

100 Thle. H_2O lösen nach Poggiale bei:

	kryst.	wasserfrei		kryst.	wasserfrei		kryst.	wasserfrei
0°	5,2	2,6	40°	27,3	12,3	80°	103,0	35,2
10	9.1	4,5	50	36,5	15,9	90	187,8	50,3
20	13,6	6,5	60	51,3	21,1	100	422,0	70,8
30	19,3	9,0	70	72,0	26,9			

Eine besondere Verwendung des Ammoniumalauns ist die Herstellung von geglühter, reiner Thonerde aus demselben, welche durch heftiges Glühen des Alauns als weisse Masse zurückbleibt.

Natriumalaun. $Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, welcher aus schwefelsaurer Thonerde und Na_2SO_4 hergestellt wird, würde wegen der Wohlfeilheit des Na_2SO_4 vor den beiden anderen Thonerdedoppelsalzen den Vortheil grösserer Billigkeit haben, wenn nicht seine Eigenschaften denjenigen der beiden anderen Alaune wesentlich nachständen, insbesondere seine Leichtlöslichkeit die Abscheidung aus der Mutterlauge erschwerte. Aus demselben Grunde lässt er sich durch Umkrystallisiren von Verunreinigungen durch Fe-Verbindungen nicht trennen: man muss nach Augé (W. J. **1891**. 453) daher zu seiner Darstellung möglichst Fe-freie Materialien verwenden, die konz., auf 50 bis 60° erw. Lsg. von schwefelsaurer Thonerde mit festem Na_2SO_4 kalt mischen und in hohen Gefässen bei gewöhnlicher T. (am besten 15°) kryst. lassen. Nach Augé (l. c.) ist es vortheilhaft, bei dem Gemenge der beiden Sulfate einen geringen Ueberschuss an Thonerdesalz zu verwenden. Will man sogleich einen annähernd Fe-freien Alaun erhalten, so muss man das Fe aus dem Na_2SO_4 vorher durch Soda, Kalk oder dergl. ausfällen. — Aus kochender Lsg. kryst. Natriumalaun nicht. 100 Thle. H_2O von 16° lösen 51 Thle. Natriumalaun. Nach Augé (l. c. **1890**. 549; **1891**. 452) muss die T. im Krystallisationsraum zwischen 10 und 25° gehalten werden; bei 28° erfolgt die Krystallisation des Natriumalauns so langsam, dass ein gewerblicher Betrieb ausgeschlossen erscheint. Bei 0° kryst. Natriumalaun enthält viel Na_2SO_4; der bei 15° kryst. Natriumalaun, mit H_2O von 10° gewaschen, hält sich mehrere Monate, ohne zu verwittern. Sein Gehalt an Thonerde beträgt 11.2% (gegen 11.23% entsprechend der Theorie). Die Produktion von Natriumalaun ist eine beschränkte.

Die Anwendung des Alauns (Kalium- bezw. Ammoniumalaun), welche sich in erster Linie auf die Zeugdruckerei und Färberei als Beizmittel, d. h. zum Erzeugen und Fixiren der Farben auf der Gespinnstfaser erstreckt, gründet sich in allen diesen Fällen darauf, dass die in ihm enthaltene Thonerde die Verbindung des Farbstoffes mit der Faser bewerkstelligt. Die Thonerde ist daher für Färbereizwecke der allein in Betracht kommende Bestandtheil im Alaun; das K bezw. NH_4 hat nur die Aufgabe, ihn in H_2O schwerer lösl. zu machen, seine Reinigung von Fe-Salzen also zu erleichtern. Ferner dient der Alaun zur Herstellung der Lackfarben, Verbindungen der Thonerde mit den Farbstoffen. Zur Erzeugung rother Farben muss er völlig Fe-frei sein, da die rothen Farben (Alizarinroth) sonst in Violett umschlagen. In der Weissgerberei (Alaungerberei) wird der Alaun, in Lsg. mit Kochsalz versetzt, zur Bereitung des weissgaren Leders (Glacéleder) benutzt; ferner dient er in der Papierfabrikation an Stelle des früher verwendeten thierischen Leims zum Leimen des Papiers, indem aus dem harzsauren Alkali (durch Kochen von Kolophonium in Natronlauge hergestellt) durch Alaun harzsaure Thonerde (Aluminiumpinat) ausfällt, welche die Papiermasse zusammenklebt und das Durchschlagen verhindert. Bekannt ist die Verwendung des Alauns zum Härten der Gypsabgüsse; eine mit Essig versetzte Lsg. von Alaun und Leim dient zum Imprägniren des Holzes, um es schwerer verbrennbar zu machen. Endlich wird der Alaun zum Klären vieler Flüss. benutzt, z. B. beim Talgsieden, dann zum Klären von Schlammwasser, wobei man gut thut, gleichzeitig etwas Soda oder Kalk zuzusetzen, da die ausfallende Thonerde besonders beim Erwärmen die trübenden Materien mit niederreisst.

In jüngerer Zeit, seitdem man durch die Verarbeitung von Kryolith, Bauxit und Thon mit Leichtigkeit reineres Thonerdesulfat herzustellen gelernt hat, wird dem Alaun in den Fällen, wo bei der Verwendung desselben nur die Wirksamkeit der Thonerde eine Bedeutung hat, durch das Thonerdesulfat scharfe Konkurrenz gemacht. Bei den weitaus meisten oben aufgezählten Verwendungsarten des Alauns ist das Alkali eine überflüssige Zugabe; man hatte den Alaun aber nöthig, da er vordem das einzige technisch leicht rein und wohlfeil herzustellende Thonerdesalz war.

Jetzt, wo man in Folge der Verwerthung von Kryolith, Bauxit und Thon im Stande ist, Fe- und säurefreies Thonerdesulfat billig herzustellen, ist das Alkalisulfat in den meisten Fällen eine unnütze Zugabe. In der Färberei, bei der Herstellung der Lackfarben, in der Papierfabrikation, als Klärflüssigkeit u. s. w. hat die schwefelsaure Thonerde den Alaun mehr und mehr in den Hintergrund gedrängt.

Thonerdesulfat $Al_2(SO_4)_3 + 20H_2O$ entsteht entweder direkt aus den Rohstoffen, durch Aufschliessen von Thon oder Bauxit mit H_2SO_4, oder als Endprodukt einer Reihe von Prozessen, indem man Kryolith oder Bauxit auf $Al_2(NaO)_6$ (vergl. oben), dieses auf Thonerde verarbeitet und die Thonerde in verd. H_2SO_4 löst. Die Herstellung der schwefelsauren Thonerde auf dem letzteren Wege verdient den Vorzug, wenn es sich um ein säure- und Fe-freies Fabrikat handelt; das aus Bauxit oder Kryolith gewonnene $Al_2(OH)_6$ ist frei von Fe_2O_3, da es aus der alkalischen Lsg. von $Al_2(NaO)_6$ abgeschieden wird.

In der Fabrik Eresund bei Kopenhagen (l. c.) wird das 40% Thonerde enthaltende abgepresste $Al_2(OH)_6$ mit H_2SO_4 von 58° Bé. gemengt. Das Produkt ist nach dem Abkühlen fest wie Glas und sehr porös; es enthält 18% Thonerde, entsprechend 60% $Al_2(SO_4)_3$. Ein Ueberschuss von Säure ist zu vermeiden; das in Eresund hergestellte Fabrikat ist noch etwas basisch. Das Verhältniss von Thonerde zu Säure ist 1:2,85 bis 2,90, während die normale Verbindung ein Verhältniss von 1:3 erfordert.

Sehr eingehend beschreibt Jurisch die Herstellung des $Al_2(SO_4)_3$ (Ch. Ind. 1894. **17.** 92). Beim Eintragen des $Al_2(OH)_6$ in die im Kupferkessel auf 100° erw., möglichst Fe-freie H_2SO_4 (man verwendet am besten solche aus den hinteren Kammern, die auf 66° Bé. konz. worden ist) ist der Sättigungspunkt an dem Aussehen der Oberfläche der Flüss. sehr scharf zu erkennen; bei eintretender Sättigung findet kein Aufschäumen mehr statt. Die Lsg. lässt man in ganz flachen, 2 m langen, 1,5 m breiten und 0,2 m tiefen, mit Blei ausgeschlagenen Pfannen erstarren; die Bildung zu grosser Klumpen wird durch anhaltendes Rühren mit Holzspateln verhindert. Die erstarrten Brocken von etwa halber Faustgrösse werden sogleich in Fässer gepackt.

Das normale $Al_2(SO_4)_3$ schliesst meist geringe Spuren von Na_2SO_4 und von H_2SO_4 ein, es reagirt daher sauer; will man durch Zusatz von mehr $Al_2(OH)_6$ zur H_2SO_4 die saure Reaktion aufheben, so löst sich dieser Ueberschuss nicht auf, sondern verwandelt sich in basisches Sulfat (K. J. Bayer, Ch. Z. 1887. **11.** 38, 97). Die Angaben, dass der Thonerdegehalt des käuflichen Sulfates zwischen 12 und 20% schwanke, sind auf minderwerthige Produkte zurückzuführen. Ein Fabrikat mit 12% Al_2O_3 enthält entweder viel H_2SO_4 oder viel H_2O, und ein solches von 20% Al_2O_3 viel basisches Sulfat. In Zeugdruckereien sind diese Erzeugnisse nicht zu verwenden.

Während der Alaun ein Neuntel seines Gewichtes Al_2O_3 enthält, beträgt der Al_2O_3-Gehalt im $Al_2(SO_4)_3$ ein Siebentel des Gewichtes; richtig fabrizirtes Sulfat enthält zwischen 14,3 und 14,5% Al_2O_3. Die normale Zusammensetzung verlangt unter der Annahme von $20H_2O$: 14,65% Al_2O_3, 34,14% SO_3, 51,21% H_2O; unter der Annahme von $18H_2O$ würde die Berechnung: 15,44% Al_2O_3, 35,98% SO_3, 48,58% H_2O ergeben. K. J. Bayer's Thonerdesulfat enthielt (Fr. 1886. **25.** 180) zwischen 14,40 und 14,42% Al_2O_3. Die von Jurisch (Ch. Ind.

1894. **17.** 92) mitgetheilte Analyse von Thonerdesulfat zeigte folgende Gewichtsmengen: 14,50% Al_2O_3, 33,70% SO_3, 0,60 Na_2SO_4, 0,02% Fe_2O_3, 0,50% Unlösliches, 50,68% H_2O.

In allen Fällen, wo ehedem Alaun verwendet wurde, ist die Gegenwart von Na_2SO_4 nicht hinderlich. Bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde aus Thon fällt man in der beim Alaun angegebenen Art und Weise das Fe durch gelbes Blutlaugensalz oder durch PbO_2, MnO_2, BaO_2 u. a. m. Klobukow (D.R.P. Nr. 53392) will die Abscheidung des Fe auf elektrolytischem Wege durch Anwendung einer negativen Elektrode aus Hg bewerkstelligen (W. J. **1890.** 550).

Eigenschaften. Thonerdesulfat $Al_2(SO_4)_3 + 20H_2O$: MG. 703, kryst. in weissen, perlmutterglänzenden, biegsamen Tafeln, die sich in H_2O sehr leicht lösen. 100 Thle. H_2O lösen bei:

0	10	20	50	100°	
31,3	33,5	36,1	52,1	89,1	Thle. wasserfreies Salz
86,8	95,8	107,3	201,4	1132,0	„ kryst. „

Gehalt und SG. der Lösungen bei 15° (nach Reuss):

% $Al_2(SO_4)_3$	SG.	% $Al_2(SO_4)_3$	SG.	% $Al_2(SO_4)_3$	SG.	% $Al_2(SO_4)_3$	SG.
1	1,017	8	1,0870	15	1,1574	22	1,2274
2	1,027	9	1,0968	16	1,1668	23	1,2375
3	1,037	10	1,1071	17	1,1770	24	1,2473
4	1,047	11	1,1171	18	1,1876	25	1,2572
5	1,0569	12	1,1270	19	1,1971		
6	1,0670	13	1,1369	20	1,2074		
7	1,0768	14	1,1467	21	1,2168		

Von Alk. wird das Sulfat um so weniger gelöst, je wasserfreier dasselbe ist; man entfernt die Säure deshalb durch Waschen oder Ausfällen mit Alk.

Wirthschaftliches. Nach Jurisch (l. c.) wurden in einer Woche aus 12280 kg Bauxit und 9766 kg Soda bei einem Aufwand von 13192 kg H_2SO_4 von 66° Bé. und 15290 kg Kohlen 29551 kg beste weisse und 575 kg zweite Sorte Sulfat und als Nebenprodukt 16829 kg Krystallsoda gewonnen. Zur Erzeugung von 100 kg $Al_2(SO_4)_3$ gebrauchte man (Durchschnitt eines Monats):

31 kg Bauxit	100 kg zu 5,20 Mk.		
41 „ H_2SO_4 von 66° Bé.	100 „ „ 2,82 „	(Selbstkosten)	
81 „ Steinkohle . . .	100 „ „ 1,34 „		
3,5 „ Soda (90%) . .	100 „ „ 8,00 „	(Selbstkosten)	
ferner			
Dampf	0,72 „		
Reparaturen	0,20 „		
Arbeitslöhne	1,50 „		

100 kg Bauxit ergaben 322 kg (nach anderen Monatsdurchschnitten bis 342 kg) $Al_2(SO_4)_3$. Demnach berechneten sich die Gestehungskosten von 100 kg $Al_2(SO_4)_3$ zu 6,553 Mk. Der Verkaufspreis betrug im Grosshandel (Verpackung und Generalkosten kommen noch hinzu) 8,50 bis 9,50 Mk., im Kleinhandel mit Verpackung 25 bis 30 Mk.

$Al_2(SO_4)_3$ kommt in Deutschland seit den vierziger Jahren in den Handel, zuweilen unter der Bezeichnung „Konzentrirter Alaun". Im Wesentlichen ist die Möglichkeit, $Al_2(SO_4)_3$ im Grossen zu fabriziren, eine Folge des Sinkens des Preises der H_2SO_4 gewesen, denn die Herstellung des Salzes durch Aufschliessen des Thones vermittelst dieser ist der Gewinnung aus Bauxit und Kryolith vorangegangen. Die Verarbeitung der letzteren auf $Al_2(OH)_6$ hat später dazu beigetragen, die Fabrikation des $Al_2(SO_4)_3$ zu fördern (Graham-Otto **1886.** 39).

Aluminiumnitrat wird durch Lösen von Thonerde in HNO_3 erhalten und kryst. mit 15 Mol. H_2O [$Al_2(NO_3)_6 + 15H_2O$]. In der Textilindustrie benutzt man eine aus Alaun und Bleinitrat erhaltene Lsg., die neben KNO_3 und K_2SO_4 wahrscheinlich nicht $Al_2(NO_3)_6$, sondern $Al_2(NO_3)_4SO_4$ enthält. Sie dient als Beize beim Alizarinrothdruck.

Aluminiumacetat erhält man durch Umsetzung von $Al_2(SO_4)_3$ mit Blei- oder Calciumacetat oder durch Lösen von $Al_2(OH)_6$ in Essigsäure. Die Lsg. enthält wohl $Al_2(C_2H_3O_2)_6$, scheidet aber sehr leicht basisches Acetat ab, welches sich selbst in stark überschüssiger Essigsäure nicht wieder löst. Wegen dieser allzu leichten Zersetzbarkeit benutzt man als Thonerdebeize Lsgn., in denen die Thonerde ausser an Essigsäure auch noch an andere Säuren gebunden ist und die überdies Alkalisalze enthalten. Man zersetzt 3 Thle. Bleizucker mit 4 Thln. Alaun und erhält eine Lsg. von Aluminiumacetosulfat $Al_2(C_2H_3O_2)_4SO_4$. Eine ebenso wirksame, aber weniger haltbare Beize erhält man durch Fällen von Alaun mit Soda und Lösen des ausgewaschenen Niederschlages in Essigsäure. Auch diese Lsg. dürfte das Acetosulfat enthalten.

Aluminiumchlorid Al_2Cl_6 entsteht durch Glühen von Thonerde mit Kohle im Cl-Strom. Faure (Ch. Z. 1892. **17**. 1157) lässt auf ein Gemisch von Thonerde mit Kohle, das zur Austreibung der CO_2, Luft und Feuchtigkeit durch hoch erh. Generatorgas zum Glühen erh. ist, nach Abschluss der Generatorgase HCl-Dämpfe in reduzirender Atm. einwirken (D.R.P. Nr. 62907). Ein wasserhaltiges Präparat ist in Form eines weissen Krystallmehls im Handel. Unter dem Namen Chloralum ist eine wässerige Lsg. von Al_2Cl_6, durch Lösen von $Al_2(OH)_6$ in HCl_2, als fäulnisswidriges Präparat bekannt. Al_2Cl_6 hat sich auch an Stelle von H_2SO_4 zum Karbonisiren der Wolle eingeführt (Herzfeld l. c. 2. 214), da es beim Trocknen bei etwa 125° in Al_2O_3, Wasserdampf und HCl zerfällt; letzterer ist das wirksame Agens.

Eigenschaften. Aluminiumchlorid, MG. 267, ist farblos, blättrig krystallinisch oder geflossen, stösst an der Luft Nebel von HCl aus und zerfliesst. Es ist in H_2O, Alk. und Ae. unter Wärmeentwickelung lösl.

Gehalt und SG. von Al_2Cl_6-Lösungen bei 15° nach Gerlach:

% Al_2Cl_6	SG.	% Al_2Cl_6	SG.	% Al_2Cl_6	SG.	% Al_2Cl_6	SG.
1	1,00721	12	1,08902	23	1,17953	34	1,28080
2	1,01443	13	1,09684	24	1,18815	35	1,29046
3	1,02164	14	1,10466	25	1,19676	36	1,30066
4	1,02885	15	1,11248	26	1,20584	37	1,31086
5	1,03603	16	1,12073	27	1,21493	38	1,32106
6	1,04353	17	1,12897	28	1,22406	39	1,33126
7	1,05099	18	1,13721	29	1,23310	40	1,34146
8	1,05845	19	1,14545	30	1,24219	41	1,35224
9	1,06591	20	1,15370	31	1,25184	41,126	1,35359
10	1,07337	21	1,16231	32	1,26149		
11	1,08120	22	1,17092	33	1,27115		

Natriumaluminiumchlorid, $Al_2Cl_6, 2NaCl$ wird im Grossen dargestellt, indem man Cl über ein glühendes Gemisch von Thonerde, Kohle und

NaCl leitet. Es ist farblos, krystallinisch, S. 185°, ist ohne Zersetzung flüchtig, sehr hygroskopisch und dient zur Darstellung von Al.

Thonerdesulfit entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem Thonerdehydrat in wässeriger SO_2. In der Wärme scheidet sich aus der Lsg. bei 74° ein unlösl. basisches Salz von der Formel $Al_2O_3 . SO_2 + 4H_2O$ ab, welches sich bei höherer T. unter Abgabe von H_2O und SO_2 zersetzt. Die Lsg. von Thonerdesulfit findet an Stelle der SO_2 zum Klären des Rübensaftes (W. J. **1886**. 646) in der Zuckersiederei seit einigen Jahren Verwendung.

Der Verkehr mit Thonerdesalzen betrug in Deutschland nach Tonnen:

Alaun und die übrigen Verbindungen
(nach W. J. **1890**. **1891**; Ch. Z. **1892**. **1893**. **1894**)

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1889	3 515	118 196	1891	1 575	150 174	3 627	183 915
1890	2 721	137 706	1892	2 625	158 954		

Dem Werthe nach betrug:

	1889	1890	1891	1892	1893	
Die Einfuhr . . .		35 000	19 000	32 000	40 000	Mk.
Die Ausfuhr . . .		2 067 000	1 952 000	2 066 000	1 839 000	„

Die Produktion in Preussen betrug (W. J. **1892**. 279):

		Tonnen	Werth
1891	an Vitriol- und Alaunerzen .	2 163	3 852 Mk.
	„ Schwefelsaurer Thonerde .	11 834	864 390 „
	„ Alaun	1 068	110 310 „
1892	„ Vitriol- und Alaunerzen .	2 460	4 348 „

In Deutschland wurden fabrizirt in Doppelzentnern (Ost, Techn. Chem. **1890**. 128):

Jahr	Alaun	Thonerdesulfat
1874	25 000	5 000
1884	42 000	167 000

Werth von 100 kg: Alaun ca. 14 Mk., Thonerdesulfat ca. 10 Mk.

Hecht.

Ultramarin.

Geschichtliches. Das Ultramarin ist ein blauer Farbstoff, welchen man früher auf rein mechanischem Wege aus dem im Alterthume sehr geschätzten Lasurstein (Lapis Lazuli), einem Thonerdenatronsilikat mit geringem Schwefelnatriumgehalt, oft durch FeS verunreinigt, durch Pulverisiren und Schlämmen bereitete. Auserlesene Stücke wurden zerkleinert, mässig erh. und behufs Entfernung des etwa beigemischten $CaCO_3$ in Essig abgeschreckt. Das gemahlene Pulver wurde unter H_2O mit Wachs, weissem Harz, Terpentin oder Leinöl so lange durchgeknetet, als sich noch färbende Theilchen lösten. Die Verunreinigungen blieben in der Knetmasse zurück. Aus 1 Pfd. Lasurstein erhielt man nach Jordan (Z. ang. Ch. **1893**. 684) eine Ausbeute von 10 bis 11 Unzen Ultramarin zu je 2 Thlr. Dabei kostete das Pfund Lasurstein in den vierziger Jahren noch 36 bis 48 Mk. Besonders schöne Fabrikate sollen per Pfund bis zu 1200 Mk. bezahlt worden sein.

Dieser hohe Preis nährte den Wunsch nach einer billigeren Gewinnung der sehr schönen Farbe auf anderem Wege, um so mehr als die Bildung von Ultramarin auf künstlichem Wege schon mehrfach beobachtet worden war. Schon Goethe hatte 1787 (l. c.), als er in Palermo von den blauen Glasflüssen in den Kalköfen erfuhr, auf die künstliche Ultramarinbereitung hingewiesen, und 1814 beobachteten Tessaërt und Kuhlmann die gelegentliche Bildung von Ultramarin in Soda- und Glaubersalzöfen. Auch von Hermann in Schönebeck wurde dieselbe Beobachtung gemacht. Clemens und Desormes brachten 1806 eine grössere Arbeit über Ultramarin und fanden die Zusammensetzung des natürlichen Farbstoffes zu:

SiO_2	35,8 %
Al_2O_3	34,8 „
Na_2O	23,2 „
S	3,1 „
$CaCO_3$	3,1 „
	100,0 %

Vauquelin bewies die Gleichartigkeit des natürlichen und des in den Sodaöfen beobachteten künstlichen Ultramarins und 1824 setzte die Société d'encouragement einen Preis von 6000 Frs. für die Mittheilung einer brauchbaren Herstellungsweise aus. Guimet, welcher die künstliche Erzeugung des Farbstoffes schon 1826 gefunden haben soll, erhielt den Preis 1828. Sein Verfahren wurde aber nicht bekannt, da die Gesellschaft sich die Arbeit nicht gesichert hatte. In Deutschland stellte Gmelin 1828 das Ultramarin auf künstlichem Wege her; er veröffentlichte seine Arbeit in uneigennütziger Weise in Liebig's Annalen. Fast gleichzeitig mit diesen gelang es Köttig an der Kgl. Porzellanmanufaktur in Meissen, nach einer für den Fabrikbetrieb geeigneten Methode den Farbstoff zu gewinnen. Aus den Akten der Kgl. sächsischen Porzellanmanufaktur zu Meissen geht zweifellos hervor (Ch. Z. 1890. **14**. 1367), dass der „Arkanist" Köttig das Ultramarin selbstständig erfunden hat, und zwar durch Zufall bei Versuchen zur Erlangung einer Pb-freien Glasur für irdene Geschirre. Weil Köttig's Verfahren zur Herstellung des künstlichen Ultramarins als Eigenthum und Geheimniss der Porzellanmanufaktur galt und eine Veröffentlichung ausgeschlossen war, mussten Köt-

tig's Verdienste von den Fachschriftstellern übersehen werden, zumal das Fabrikat durch Kgl. Verordnung „künstliches Lasursteinblau“ heissen musste, um einer Verwechselung mit dem aus Kobalterzen bereiteten „sächsischen Ultramarin vorzubeugen. In den ersten Monaten 1829 brachte die Lasursteinblaufarbenfabrik der Kgl. Porzellanmanufaktur zu Meissen die neuen Farben in den Handel — sie ist also die älteste Ultramarinfabrik Deutschlands (Heintze, Ein Beitrag zur Geschichte des Ultramarins, J. pr. 1891. **43.** 98).

Das Bekanntwerden der Arbeit von Gmelin gab den Anstoss zu ausgedehnterer künstlicher Herstellung von Ultramarin. 1836 wurde in Wermelskirchen bei Köln eine Fabrik von Leverkus und 1837 eine solche von Leykauf in Nürnberg gegründet. Auch in Oesterreich entstand um diese Zeit eine Fabrik in Weissgrün bei Rokitzau und diejenige von Setzer.

Darstellung. Je nach der Bildungsweise des für die Darstellung von Ultramarin nothwendigen Schwefelnatriums unterscheidet man drei Herstellungsarten: 1. das Sodaverfahren, 2. das Sulfatverfahren, 3. das kombinirte Verfahren.

Als Rohstoffe dienen: 1. Soda. Es wird Leblanc- wie Ammoniaksoda von 80 bis 99% verwendet. Nach Jordan (Z. ang. Ch. **1893.** 686) verarbeitet sich gute, besonders schwer hergestellte Leblanc-Soda von 92 bis 96% mit einigen Prozenten Na_2SO_4 und einem geringen Gehalt an NaOH sowie Schwefelnatrium am besten; der Cl-Gehalt muss möglichst gering sein. Die Heinrichshaller Soda ist als vorzügliches Rohmaterial bekannt; von Ammoniaksoda liefert diejenige von Dieuze vorzügliche Fabrikate. Zur Erreichung rein blauer Farbtöne ist es vorzuziehen, vor oder beim Eindampfen der Sodalaugen das Na_2SO_4 in gelöster Form zuzusetzen, anstatt den Na_2CO_3-Gehalt durch Hineinmahlen von Na_2SO_4 herabzumindern. In manchen Fabriken werden auch mit starker Soda gute Erzeugnisse hergestellt. Englische Soda findet in Deutschland zur Zeit kaum noch Verwendung. — 2. Glaubersalz. Man verwendet gutes, reines, nicht über 3% NaCl enthaltendes Na_2SO_4 von möglichst feiner Körnung. — 3. Thon. Geschlämmte, möglichst Fe-arme, kalkfreie Kaoline von Zettlitz, Podersam, Grünstadt, China Clay u. A. Die Kaoline werden geschlämmt, getrocknet und schwach geglüht; ist ihr Gehalt an SiO_2 zu gering, so ist ein Zusatz von feingemahlenem Quarz oder Sand erforderlich. Durch das Calciniren des Kaolins wird derselbe seiner Plastizität beraubt und für eine feine Mahlung geeigneter gemacht; auch empfiehlt es sich, Thon und Soda vor dem Zusetzen der anderen Rohstoffe für sich allein zu mahlen. — 4. Schwefel. Derselbe muss As-frei sein. — 5. Reduktionsmittel. Holzkohle, Braunkohlenpech oder die bei der Terpentinbereitung rückständigen Harze.

Bei Materialänderungen und beim Wechsel des Mischungsverhältnisses ändern sich auch die Farben und Eigenschaften des Fabrikates. Mit wachsendem Gehalt an SiO_2 erhält man röthere Töne. Auch der H_2O-Gehalt des angewendeten Kaolins beeinflusst die Farbe. Stärker wasserhaltige Thone liefern nach Jordan (l. c.) hellere Ultramarine mit weniger Farbmasse, die Nüance wird reiner blau, der rothe Ton verschwindet mehr. Bei Sulfatultramarinen bedingt ein relativ hoher SiO_2-Gehalt (es werden stets SiO_2-arme Thone benutzt) ein bläuliches Grün, hoher Al_2O_3- und H_2O-Gehalt geben stets gelbliches Grün. Ein geringer Sulfatgehalt übt einen günstigen Einfluss auf die Bildung der Farbmasse im Ultramarin (dem Sintern wahrscheinlich entgegen wirkend), ein grösserer Sulfatgehalt verursacht ein Herabgehen der Farbmasse

und einen reiner blauen Ton, bis dieser schliesslich ins Grüne übergeht. Mit wachsendem SiO_2-Gehalt nimmt die Alaunbeständigkeit zu, mit wachsendem S-Gehalt die Farbmasse im Ultramarin.

Hieraus lässt sich ein Anhalt für die allgemeine Zusammensetzung der Mischungen finden.

1. Soda-Ultramarin. Die zur Herstellung des Ultramarins dienenden Rohstoffe werden in Pulverform trocken verwogen und durch Mahlen auf einer Kugelmühle gemischt. Man verwendet in der Soda-Ultramarinfabrikation (zum Theil unter Ersatz der Soda durch Na_2SO_4) folgende bekannte Sätze:

	I	II	III
Porzellanerde	100	100	100
Soda	100	90	46
Na_2SO_4	—	—	41
S	60	100	13
Kohle	12	4	17
Kolophonium	—	6	—

Wunder (Ch. Z. 1890. **14.** 1119) nimmt zur Herstellung eines lebhaften reinen Ultramarinblau eine Mischung von thonerdereichem Kaolin mit Soda und wenig mehr als 1 Aeq. S (auf 1 Aeq. Soda) und Harz oder Asphalt. Es bildet sich dann schon bei schwacher Rothglut Schwefelnatrium, welches bei höherer T. auf den Kaolin reagirt. Theile von Grün im Innern werden durch SO_2 in Blau übergeführt.

Bei dem Kaolin ist das prozentuale Verhältniss von Thonerde zu Kieselsäure von Bedeutung. In Meissen ist nach Heintze (J. p. 1891. **43.** 98; Ch. Z. Rep. 1891. **15.** 37) das folgende, etwas abweichende Verfahren üblich: 50 Gew.-Thle. Soda werden in gusseisernen Schalen mit direkter Feuerung geschmolzen; in die kochende Schmelze trägt man 20 Gew.-Thle. geschlämmtes Kaolinpulver in kleinen Portionen, aber schnell ein und verdampft bei stetigem Umrühren zur Trockne. Es resultiren 32 Gew.-Thle. Farbbasis. 19 Gew.-Thle. derselben werden mit 6 Gew.-Thln. S-Pulver und 1 Gew.-Thl. Holzkohlenpulver in Kugelmühlen mittelst Porzellankugeln ca. 10 Stdn. auf das Innigste gemischt. Dieses Verhältniss liefert ein schönes Blau, Beschickungen mit geringerem Zusatze von S geben ein helleres Blau. Das Brennen der fertigen Mischung geschah in Meissen früher in auf einander geschichteten Kapseln, später in mit Deckeln verschlossenen Chamottetiegeln von 1,8 l Inhalt. Beim Brennen ist darauf zu achten, dass die Flamme die Tiegel allseitig umspült und dass die Brenngase von reduzirender Zusammensetzung sind. Der Rohbrand ist beendet, wenn der Ofeninhalt bis auf Gelbglühhitze gleichmässig erh. worden, d. h. nach 2 bis 2 ½ Stdn. Zur Erzielung einer längeren Nachglut wird nach Beendigung des Brandes der Essenzug mittelst Schiebers abgesperrt.

Der Verbrauch an Tiegeln vertheuert das Fabrikat, man brennt in neuerer Zeit daher in grossen Muffeln oder Kästen, welche aus Chamotteplatten zusammengesetzt sind. Derartige Muffeln sind 5 bis 6 m lang und 3 bis 4 m breit (J. Wunder, Ch. Z. 1890. **14.** 1119); in ihnen wird eine 30 bis 40 cm hohe Pulverschicht fest eingestampft, so dass man einen Kasten mit 2500 bis 5000 kg beschicken kann. Diese Muffeln, welche ganz vom Feuer umspült werden, erfordern eine

Brenndauer von 3 bis 4 Wochen. Das in Masse gebrannte Blau enthält nach Wunder freien S, der sich besonders beim Schlämmen der Farbe im Satze anhäuft, es ist also in solchen Fällen, wo freier S schadet, nicht verwendbar, z. B. in Kattundruckereien und Appreturen, in welchen die heissen Walzen durch S verschmiert werden. Zur Entfernung des freien S aus dem Rohultramarin kocht man dasselbe mit einer wässerigen Lsg. von Schwefelnatrium in Zn-Gefässen durch Dampf.

Bei der Herstellung der Mischungen zu Ultramarin ist zu berücksichtigen (Ch. Z. 1890. **14.** 1119; W. J. **1890.** 553), dass sich chemisch reine Soda und Ammoniaksoda schwer brennen, ein Gehalt derselben an NaOH leitet die Bildung von Schwefelnatrium leichter ein und gibt eine schönere Farbe. Auch Einspritzen der Soda mit Schwefelnatrium ist von Vortheil. Durch Zusatz von (5 bis 10 %) Kieselsäure (als gefällte Kieselsäure, Quarz oder Infusorienerde) wird das Gemisch um so schwerer brennbar, aber man erhält auch ein um so tieferes, farbenreicheres und gegen Alaun und schwache Säuren widerstandsfähigeres Ultramarin, während das kieselsäurearme Präparat letzteren nicht zu widerstehen vermag. Kieselsäurereiche, alaunfeste Waare hat in der Regel ein dunkelröthliches Ansehen. Um rein blaue Töne bei Anwendung SiO_2-reicher Mischungen zu erhalten, brennt man dieselben in dichten Tiegeln, wobei die Farbe grün wird. Dieses Grün, gepulvert und bei beschränktem Luftzutritt mit Zuführung von wenig Wasserdampf auf 160 bis 180° erh., wird nach Belieben rein blau bis grünlichblau. Nach Wunder wurde auf diese Weise ein gutes Blau gebrannt, das auf 69,32 % SiO_2 nur 30,67 % Al_2O_3, d. h. auf 1 Aeq. Al_2O_3 3,84 Aeq. SiO_2 enthielt, während sonst die SiO_2-reichsten Ultramarine höchstens 66,7 % SiO_2 auf 33,3 % Al_2O_3 enthalten.

Bei Anwendung von Häfen geht durch den unvermeidlichen Luftzutritt ein Theil des Farbkörpers verloren, ebenso bei Benutzung poröser Muffeln. Letztere werden zwar im Laufe des Betriebes dichter, aber der Inhalt der Muffeln fällt trotzdem in der Farbe etwas verschieden aus: die äussere Hülle weiss, die Mitte grünlichblau und zwischen beiden das eigentliche Blau. Das nach dem Brennen erhaltene Rohultramarin, welches durch und durch locker und weich sein muss, wird mehrmals in eisernen Kesseln mit H_2O ausgekocht, wodurch gegen 20 % Na_2SO_4 und Na_2SO_3 ausgezogen werden, dann auf Alsingtrommeln gemahlen, nochmals ausgelaugt und endlich auf Filterpressen bezw. auf Centrifugen vom H_2O getrennt.

Zum „Strecken“ werden die Meissener Fabrikate nach Heintze für feinere Qualitäten auf 25 kg Ultramarin mit 100 kg $MgCO_3$, für geringere mit 250 kg Kreide vermischt und fein gemahlen. Andere Fabriken strecken mit Kaolin oder Gyps; ein Zusatz von Glycerin oder dergl. hält die Farbpräparate feucht und lässt sie dunkel erscheinen, selbst wenn sie die fünffache Menge Gyps enthalten.

2. Sulfat-Ultramarin. In den Sodasätzen können 100 Gew.-Thle. calcinirte Soda durch 80 Gew.-Thle. calcinirtes Na_2SO_4 bezw. durch 48 Gew.-Thle. Schwefelnatrium ersetzt werden; dabei muss natürlich der S-Gehalt vermindert, der Kohlegehalt vermehrt werden. Die Verwendung des sauren Salzes der H_2SO_4-Fabriken hat einen grösseren Verschleiss von Tiegeln zur Folge. Beim Rösten des Sulfat-

Ultramarins wird zunächst ein grünes Präparat gewonnen; dieses wird nach wiederholtem Auslaugen mit H_2O fein gemahlen, abgepresst, getrocknet und gesiebt. Als grüne Farbe steht es an Schönheit hinter den meisten Cu-Farben zurück, es wird daher gewöhnlich „blau" gebrannt. Dieses Blaubrennen findet meistens durch Rösten mit S unter Luftzutritt statt, wobei die entstehende SO_2 einen Theil des Schwefelnatriums oxydirt. Dieser Prozess wird in Muffeln oder Herdöfen oder in liegenden eisernen Röstcylindern mit drehbarer Flügelwelle bewerkstelligt. Je weicher die im Rohbrand erzeugte Farbe war, desto weniger hoch braucht die T. gesteigert zu werden; schwache Rohbrände werden bei dunkler Rothglut geröstet. Die Rohfarbe nimmt zuerst eine fast schwarze Farbe an, die sich nach und nach in Blau verwandelt. Das Einstreuen von S geschieht erst bei einer T., in welcher dieser sofort verbrennt. Sobald die blaue Farbe eintritt, ist der Röstprozess beendet. Durch Auslaugen wird das Na_2SO_3 ausgezogen, darauf die Farbe wie Soda-Ultramarin weiter behandelt. Das Sulfat-Ultramarinblau ist mit dem Soda-Ultramarin identisch.

Ultramarinviolett. SiO_2-reicheres Ultramarin ist, wie oben gezeigt, geeignet zur Herstellung violettröthlicher Töne. Die Fabrikation des künstlichen Ultramarinviolett ging 1859 nach Anleitung Leykauf's von Nürnberg aus. Leykauf (W. J. **1891**. 554) liess feuchtes $CaCl_2$ auf Ultramarinblau in den warmen Räumen oberhalb der Brennöfen reagiren. Unter dem Einfluss von Luft zersetzte sich etwas feuchtes $CaCl_2$ in Kalk und HCl, welch letzterer mit Luft auf Ultramarinblau reagirte. Das Blau bekam einen violetten Schein. Wunder erhielt 1872 beim Ueberleiten von Cl-Gas über erh. Ultramarin (am besten bei 300°) einen braunrothen Körper, welcher beim Waschen unter Bindung von H_2O violett wurde. Beim Auswaschen ging NaCl in Lsg., das ausgewaschene Präparat war Cl-frei, hatte aber H_2O gebunden, welches bei höherem Erhitzen unter Zersetzung des Violetts in Blau fortging. SO_3 und Chlorschwefel wirkten auf erw. Ultramarinblau in gleicher Weise. In absolutem Alk. verwandelte sich die braunrothe Cl-Verbindung in einen mehr röthlichvioletten Körper. NH_3-Gas, über die erw. Cl-Verbindung geleitet, bildete Violett unter Aufnahme von NH_3, welches sich durch H_2O nicht, wohl aber durch Erhitzen bis nahe zum Glühen oder besser durch Schmelzen mit Aetzalkalien entfernen liess. Anilin wurde in ähnlicher Weise gebunden. Das schöne Ultramarinviolett bildete sich auch ohne Herstellung des braunrothen Zwischenkörpers bei 160 bis 200° beim Ueberleiten von Cl mit Wasserdampf. Das so erhaltene Violett widersteht dem Aetzkalk, während das von Mahla aus Ultramarinblau durch NH_4Cl und NH_4NO_3 entwickelte Violett durch längere Einwirkung von wässerigem Kalk in Graugrün zersetzt wird. Weitere Versuche zeigten, dass sich bei genügendem Luftzutritt und bei 180 bis 230° Cl-Gas durch HCl ersetzen lässt. Bei höherer T. bleibt das Blau unverändert. Bei der Herstellung von Violett mittelst feuchten Cl-Gases hat das Blau etwa ein Sechstel seines Na verloren und H_2O sowie O aufgenommen, entsprechend ungefähr folgender Formel:

$$Na_6Al_4Si_6S_4O_{21} : Na_5HAl_4Si_6S_4O_{24} + H_2O.$$

Das Violett enthielt viel Thiosulfat.

Die Herstellung des Ultramarinviolett geschieht dementsprechend

entweder mittelst: 1. Cl und Wasserdampf, 2. HCl und Luft, oder 3. NH_4Cl oder NH_4Cl und Nitraten.

Ultramarinroth. Da sich Ultramarinviolett an der Luft lebhafter färbt, so hielt Wunder (W. J. **1890**. 557) dieses Verhalten irrthümlicher Weise für eine Oxydation und glaubte durch Oxydationsmittel vom Violett zum Roth gelangen zu können. HNO_3-Dämpfe bei 170 bis 200° über Ultramarinviolett geleitet, wirkten auf das Violett nicht ein, dagegen gaben verspritzte Tropfen der HNO_3 rothe Spuren. Bei niederer T. (135 bis 145°) erhielt Wunder durch Einwirkung von HNO_3-Dämpfen das erste Ultramarinroth. Auch andere Säuren wirken auf Violett ein: HCl-Dämpfe bilden bei 128 bis 132° Roth, und Borsäure gibt ein Rothviolett. Im Roth treten etwa zwei Aeq. Na aus, die durch H ersetzt sind. Das Roth geht durch H bei 280 bis 290° in ein helleres Lichtblau über.

3. Kombinirtes Sodasulfatverfahren. Zu einem Sulfatsatz von 100 Thln. Thon, 105 bis 130 Thln. Na_2SO_4 und 25 bis 30 Thln. Kohle oder Pech nimmt man, je dunkler die Farbe ausfallen soll, desto mehr von einem Sodasatz, welcher auf 100 Thle. Thon enthält 100 Thle. Soda, 60 Thle. S und 10 bis 12 Thle. Kohle oder Pech.

Na lässt sich im Ultramarin durch andere Elemente substituiren; es sind Kalium-, Lithiumultramarin, Silber-, Tellur- und Selenultramarine hergestellt.

Die Frage nach der Zusammensetzung des Ultramarins hat die verschiedensten Ansichten laut werden lassen. Die anfangs verbreitete Ansicht, dass der Farbstoff des Lasursteins Cu sei, wurde 1758 von Marggraf als irrig bewiesen; er erklärte das Fe, Morveau das Schwefeleisen für den färbenden Bestandtheil des Ultramarins. Die Hauptschwierigkeit bei allen Versuchen, die Konstitution (W. J. **1891**. 455) des reinen künstlichen Ultramarins zu bestimmen, hat darin bestanden, dass man weder durch Krystallisation noch auf andere Weise ein ausschliesslich aus einer einzigen chemischen Verbindung bestehendes Ultramarin darstellen konnte. Störende Nebenreaktionen machten die Verhältnisse der reinen Ultramarinverbindung unklar, namentlich war bei der Darstellung die Bildung von O-Verbindungen des S nicht zu umgehen. Die verschiedenen Auffassungen über die Zusammensetzung des Ultramarins lassen sich hauptsächlich auf folgende Gruppen vertheilen:

1. Der wesentliche färbende Bestandtheil des Ultramarins ist ein in fein vertheiltem Zustande der ganzen Masse mechanisch beigemischter Farbstoff. Dieser Farbstoff ist entweder:
   a) Schwefelaluminium (W. Stein) oder
   b) Schwefel in der von Magnus angenommenen schwarzen Modifikation (Knapp), welche jedoch nach Mitscherlich's Untersuchung wohl kaum als eine besondere Modifikation des S gelten darf (l. c. **1882**. 428).

2. Das Ultramarin ist ein mechanisches Gemenge von Natriumaluminiumsilikat mit Schwefelnatrium (Rinne u. A.).

3. Das Ultramarin ist eine bestimmte einheitliche chemische Verbindung, entweder:
   a) ein Sulfosilikat $Na_2SSiO_2 . Al_2SiO_5$ (Rickmann),
   b) eine Verbindung $Si_6Al_6Na_4{<}^{NaS}_{NaS}O_{23}$ (Guckelberger),
   c) eine Verbindung $2\,{}^{Na_2O}_{Na_2O}{>}S + 3Al_2Si_2O_7$ (Lehmann),
   d) eine Molekularverbindung von dem Silikat des Nephelins, Natriumsulfid und einem Na-Salze einer der Säuren des S, nach der gewöhnlichen Annahme einem Natriumhyposulfit (Ritter u. A.),
   e) eine Molekularverbindung des Nephelinsilikates mit einem Natriumpolysulfid, entweder
      aa) Na_2S_5 (Breunlin), oder

bb) Na_2S_4 (R. Hoffmann), oder
cc) NaS_2 (Heumann).

Nach Fischer (l. c. **1891**. 460) dürfte es als wahrscheinlich angesehen werden können, dass im blauen künstlichen Ultramarin, wie im blauen Lasurit, die färbende Verbindung eine der Sodalithgruppe angehörige reguläre Verbindung $Na_4[Al.(S_3.Na)]Al_2(SiO_4)_3$ ist.

Eigenschaften und Anwendung. Das Ultramarinblau kommt als unfühlbares Pulver in den Handel, es ist luft- und lichtecht und wird von H_2O nicht gelöst. Von Alkalien wird das Ultramarin nicht angegriffen, gegen Säuren und saure Salze, z. B. konz. Alaunlsg., ist es unecht. Es entfärbt sich beim Uebergiessen mit Säuren unter Entwickelung von H_2S. Letzteres ist ein nicht wegzuleugnender Uebelstand des Ultramarins. Die Bezeichnung „säurefestes Ultramarin" für ein Fabrikat, welches, wie oben gesagt, durch Zusatz von 5 bis 10% Kieselsäure bereitet wird, bezieht sich nur auf die grössere Widerstandsfähigkeit des Präparates gegen Alaun. Das Ultramarin wird zum Malen und Tünchen von Kalkputz, in der Wasserglasmalerei (Stereochromie), in der Papierfabrikation, zum Tapetendruck, zum Zeugdruck und zum Entfärben gelblicher Stoffe benutzt. Leinwand, Wäsche, Stärke, Papier, Kerzen und Zucker werden mit Ultramarin gebläut; mit Ultramarin versetzter Zucker entwickelt in sauren Flüss. H_2S-Gas, derselbe kann daher zum Einkochen der Früchte, zum Versüssen von Wein nicht verwendet werden. Smalte und Berlinerblau sind durch Ultramarin verdrängt worden. Ultramaringrün wird gleichfalls zum Tünchen verwendet, es kommt aber an Schönheit den Cu-Farben nicht gleich.

Statistisches. Die geringe Säurebeständigkeit des Ultramarins ist die Ursache des Niederganges dieser Industrie. Die Anilinfarben sind säurefester und billiger bei grösserer Farbintensität. Nach Heinzerling wurden hergestellt 1872:

in Deutschland	in 23	Betrieben	6 580	t	Ultramarin
„ Oesterreich	„ 2	„	400	„	„
„ Frankreich	„ 6	„	1 160	„	„
„ Belgien	„ 1	„	450	„	„

Bis Ende der siebziger Jahre ist die Produktion noch gestiegen, darauf beständig zurückgegangen. In den letzten Jahren betrug der Verkehr mit Ultramarin in Deutschland:

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1889	61	5 283 t
1890	69	5 258
1891	57	4 404
1892	43	4 353
1893	46	4 142

Der Preis des Ultramarins ist von 121,5 Mk. (1862) für 100 kg auf 111 Mk. (1872) bezw. auf 65 Mk. (1885) bezw. auf 58 Mk. (1893) zurückgegangen.

Hecht.

Metallpräparate.

Eisenverbindungen.

Eisenvitriol.

Grüner Vitriol. Kupferwasser.

Vorkommen. Eisenvitriol findet sich als Zersetzungsprodukt von Schwefelkies, daher auch gelöst neben Kupfervitriol im Cementwasser (Grubenwasser) mancher Bergwerke.

Darstellung. Er wird vorzugsweise aus Schwefelkies dargestellt Die Kiese werden auf Haufen geworfen und längere Zeit im Freien liegen gelassen. Sie verwittern an der Luft und liefern Eisenvitriol und freie H_2SO_4. Die Oxydation schreitet rasch fort, so dass merkbare Erhitzung, zuweilen Entzündung stattfindet. Von Zeit zu Zeit werden die Haufen mit H_2O begossen, wenn sie der Regen nicht hinreichend nass hält; die abfliessende Vitriollsg. gelangt auf einer geneigten, wasserdichten Sohle in einen Behälter (Sumpf), welcher Fe-Abfälle enthält, um die freie H_2SO_4 zu binden und das sich bildende schwefelsaure Eisenoxyd wieder zu reduziren. Aus dem Sumpf wird die Rohlauge in bleierne oder eiserne Pfannen gepumpt und unter Zusatz von Fe eingedampft (Rohsieden). Die konz. Lauge lässt man heiss in andere Behälter oder Sümpfe fliessen, wo sie einen gelben Bodensatz von basischem Ferrisulfat und Gyps absetzt, von welchem sie klar abgegossen und in Pfannen bis zur Krystallisation weiter eingedampft wird (Garsieden). Die Mutterlauge kann beim Versieden wieder zugesetzt werden, da das darin enthaltene Ferrisulfat durch die Fe-Abfälle wieder reduzirt wird.

Häufig erhält man Eisenvitriol als Nebenprodukt der Alaunfabrikation, da die Alaunerze stets Schwefelkies enthalten, welcher durch das Rösten in Vitriol übergeht. Je nach dem Verhältniss, in welchem sich Schwefelkies und Thonerde in den Erzen finden, kann man beim Auslaugen des Röstprodukts zuerst Eisenvitriol, dann aus der Mutterlauge, welche Thonerdesulfat enthält, durch Zusatz von Kali- oder NH_3-Verbindungen Alaun erhalten oder umgekehrt zuerst den Alaun und aus der Mutterlauge den Vitriol gewinnen.

Wo aus Schwefelkiesen S dest. wird, verarbeitet man die entschwefelten Kiese durch Verwitternlassen und Auslaugen auf Eisenvitriol.

Ferner wird aus Fe-Abfällen und Kammersäure oder aus Schwefelsäure, welche zur Reinigung von Rohpetroleum, Mineralölen und zur Darstellung von Nitrobenzol etc. gedient hat, Eisenvitriol gewonnen. Bisweilen erhält man ihn durch Kochen von gepochten Eisenfrisch- und Puddelschlacken oder Spatheisenstein mit H_2SO_4, ferner bei Verarbeitung von Cementwässern durch Einlegen von Fe- und von Cu-Erzen auf nassem Wege.

Die auf irgend eine Weise erhaltene Eisenvitriollsg. wird eingedampft und in geeigneten Gefässen zur Krystallisation gebracht. An eingehängten Strohhalmen und Holzstäben setzen sich die schönsten Kryst. (Traubenvitriol) ab, während am Boden und den Wandungen die minder schön ausgebildeten Tafeln sitzen.

Schwarzvitriol ist ein fast dunkelbrauner, durch verschiedene Metallsalze verunreinigter Eisenvitriol. Er wird zuweilen auf den Hütten nachgeahmt, indem grüner Vitriol durch einen Aufguss von Erlenblättern oder Galläpfeln gefärbt wird.

Doppelvitriol oder gemischter Vitriol besteht aus Eisen- und Kupfervitriol, welche zusammen kryst. Er enthält 75 bis 85 % $FeSO_4$ und wird aus Cu-haltigen Kiesen, wie oben beschrieben, gewonnen. Im Handel kommt er auch als Adlervitriol, Salzburger oder Bayreuther, Admonter Vitriol etc. vor. Zuweilen enthält er auch etwas Zinkvitriol. Der Doppelvitriol ist mehr oder weniger blau statt grün gefärbt. Er wurde früher vielfach in der Färberei verwendet, wird aber vortheilhaft durch selbstbereitete Mischungen von Eisen- und Kupfersulfat ersetzt. Um das Cu aus Doppelvitriol zu entfernen, legt man metallisches Fe in die Lsg., wodurch Cu ausfällt und durch Fe ersetzt wird.

Prüfung. Der im Handel zu billigem Preise vorkommende Eisenvitriol wird kaum verfälscht. Wenn es darauf ankommt, seinen Wirkungswerth genau festzustellen, so geschieht dies am besten durch Titration mit Permanganat.

Eigenschaften. Der Eisenvitriol $FeSO_4 + 7 H_2O$, MG. 278; mit 25,9 FeO, 28,8% SO_3 und 45,3 H_2O, bildet blaugrüne Kryst. vom SG. 1,89. Wasserfrei stellt er ein weisses Pulver dar. Die Kryst. verwittern leicht an der Luft und überziehen sich dabei mit einem gelben Pulver von basischem Ferrisulfat, zu welchem die Kryst. zuletzt gänzlich zerfallen. Er ist unlösl. in Alk., lösl. in H_2O. 100 Thle. H_2O lösen bei

10°	15°	33°	60°	90°	100°
61	70	151	263	370	333

Das SG. d der Lsgn. verschiedener Konzentration bei 15° ist, wenn S = % $FeSO_4 + 7 H_2O$, S_1 = % $FeSO_4$, folgendes:

S	S_1	d	S	S_1	d
5	2,811	1,0267	30	19,622	1,1738
10	5,784	1,0537	35	23,672	1,2063
15	8,934	1,0823	40	27,995	1,2391
20	12,277	1,1124	Mutterlauge	—	1,2400
25	15,834	1,1430			

Beim Erhitzen zerfällt Eisenvitriol in SO_2 und basisches Ferrisulfat, letzteres bei höherer T. in Fe_2O_3 und SO_3.

Anwendung. Als Desinfektionsmittel, in der Färberei zum Schwarz- und Blaufärben, zur Bereitung von Tinte und Lederschwärze, von Berlinerblau, zur Darstellung von SO_3, zum Fällen von Au und Ag aus ihren Lsgn., zur Gewinnung von Cu auf nassem Wege, zur Bereitung der kalten oder Vitriolküpe in der Indigofärberei etc.

Statistisches. Deutschland produzirte Eisenvitriol in Tonnen:

1885	1886	1887	1888	1889	1890
6 436	6 532	8 447	10 620	9 176	8 351

gemischten Vitriol in Tonnen:

1885	1886	1887	1888	1889	1890
359	369	330	258	293	344

Eisenchlorid

wird dargestellt durch Oxydation von Eisenchlorür mit HNO_3 oder Cl-Gas oder weniger rationell durch Einleiten von Cl in mit H_2O übergossene Eisenbohrspähne. Die so erhaltenen Lsgn. werden auf dem Wasserbade verdampft und zur Krystallisation gebracht.

Prüfung. Gewöhnlich genügt es, den Gehalt der Lsgn. durch Ermittelung des Vol.-Gewichts zu bestimmen, für genauere Bestimmungen wird die schwefelsaure Lsg. durch Zn reduzirt und das Fe durch Titriren mit Permanganat ermittelt.

Eigenschaften. Fe_2Cl_6; MG. 325; mit 34,46% Fe und 65,54% Cl; kryst. in gelben, strahlig-krystallin. Massen mit 12 Mol. Krystallwasser, welche bei 35° schmelzen und an der Luft zerfliessen, oder bei weiterem Verdampfen in grossen rothbraunen Kryst. mit 5 Mol. Krystallwasser. Im Handel kommt es in der ersten Modifikation oder als fertige konz. Lsg. von bestimmtem SG. vor.

SG. und Gehalt von Eisenchloridlsgn. bei 17,5° (Franz):

Fe_2Cl_6 %	SG.	Fe_2Cl_6 %	SG.	Fe_2Cl_6 %	SG.
2	1,0146	22	1,1746	42	1,3870
4	1,0292	24	1,1950	44	1,4118
6	1,0439	26	1,2155	46	1,4367
8	1,0587	28	1,2365	48	1,4617
10	1,0734	30	1.2568	50	1,4867
12	1,0894	32	1,2778	52	1,5153
14	1,1054	34	1,2988	54	1,5439
16	1,1215	36	1,3199	56	1,5729
18	1,1378	38	1,3411	58	1,6023
20	1.1542	40	1,3622	60	1,6317

Die Fe_2Cl_6-Lsgn. werden am besten in gläsernen Ballons verwahrt, das Arbeiten mit denselben kann in hölzernen oder irdenen, nicht metallenen, Gefässen geschehen.

Anwendung. In der Textilindustrie als Oxydations- und Beizmittel, zur Reinigung von Abwässern, zum Ausziehen des Cu aus seinen Erzen und aus abgerösteten Schwefelkiesen; in der Medizin.

Eisenbeizen.

Viele Fe-Salze werden in der Textilindustrie als Beizen in ausgedehntem Maassstabe verwendet. Die wichtigsten derselben sind neben den schon besprochenen Eisenvitriol und Eisenchlorid: das **essigsaure Eisenoxydul**, Ferroacetat, holzsaures Eisen, durch Auflösen von Eisendrehspähnen in roher Essigsäure bereitet. Es erscheint im Handel nur in Lsg. als dicke, grünschwarze Brühe von Theergeruch.

Die verschiedenen Sorten des „salpetersauren Eisens", Lsgn. von Eisenvitriol, welche, mit oder ohne Zusatz von H_2SO_4, durch HNO_3 in Ferrisulfat- resp. Ferrinitratsulfatlsgn. übergeführt worden sind.

Basisches Eisennitrat, durch Auflösen von Eisenbohrspähnen in HNO_3 dargestellt, und der **Eisenammoniakalaun** $(NH_4)_2 Fe_2 (SO_4)_4 + 24 H_2O$, welcher blassviolette, oktaëdrische Krystalle bildet.

Kupferverbindungen.

Kupfervitriol.

Blauer Vitriol, blauer Galitzenstein.

Vorkommen. Als Chalkanthit, als Ueberzug und Beschlag, gelöst in Cementwässern.

Darstellung. Kupfervitriol wird dargestellt, indem Kupfergranalien, Cu-Abfälle u. dergl., welche lose in einem hölzernen, mit Blei ausgefütterten Bottich liegen, mit warmer verd. H_2SO_4 berieselt werden oder indem man Kupferhammerschlag, Malachit, geröstetes Schwarzkupfer in H_2SO_4 löst. Man erh. auch metallisches Cu im Flammofen mit S, röstet das gebildete Schwefelkupfer und laugt mit H_2O und H_2SO_4 aus, um das neben Vitriol gebildete CuO zu lösen. Nach Sinding werden in Norwegen Cu-haltige Eisenkiese geröstet, mit H_2O ausgezogen, aus der Lauge Schwefelkupfer durch H_2S gefällt und nach dem Trocknen zu Vitriol oxydirt. Auch wird Konzentrationsstein (Spurstein), der aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer besteht, geröstet, ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht. Aus der Mutterlauge, welche hauptsächlich Eisenvitriol enthält, fällt man das Cu durch Fe; der so gewonnene Kupfervitriol enthält ca. 3 % $FeSO_4$, zuweilen auch etwas $NiSO_4$. Fe-haltiger Vitriol wird gereinigt durch Erhitzen im Flammofen, wodurch unlösl. Fe_2O_3 entsteht, Auslaugen und Krystallisation, oder man fällt das Fe durch kohlensaures Kupferoxyd. — Durch Verdampfen von Cementwasser zur Krystallisation wird ebenfalls Kupfervitriol erhalten. Als Nebenprodukt entsteht er bei der Ag-Gewinnung nach Ziervogel, bei der Affinirung und der Verarbeitung von Kupferjodür auf J.

Die Prüfung erstreckt sich im Allgemeinen nur auf etwa vorhandenes Fe. Die Lsg. muss, mit NH_3 übersättigt, unter tiefer Blaufärbung völlig klar bleiben. Vorhandenes Fe scheidet sich in Flocken ab.

Eigenschaften. $CuSO_4 + 5H_2O$; MG. 249,4; mit 31,8 % CuO, 32,1 % SO_3 und 36,1 % H_2O, kryst. in lasurblauen, triklinischen Säulen vom SG. 2,28. Kupfervitriol schmeckt herb metallisch und ist giftig. 100 Thle. H_2O lösen bei:

10°	20°	40°	80°	100°
36,9	42,3	56,9	118	203,3 Thle.

Gehalt und SG. der Lsgn. bei 15°:

$CuSO_4 + 5H_2O$ %	SG.	$CuSO_4 + 5H_2O$ %	SG.	$CuSO_4 + 5H_2O$ %	SG.
1	1,007	10	1,069	19	1,144
2	1.013	11	1.076	20	1.152
3	1,020	12	1.084	21	1,160
4	1.027	13	1,091	22	1,169
5	1.033	14	1,096	23	1,177
6	1,040	15	1,114	24	1,185
7	1,048	16	1,121	25	1,193
8	1,055	17	1,129		
9	1,062	18	1,137		

Kupfervitriol ist in Alk. unlösl., die Kryst. verwittern oberflächlich in trockener Luft, geben bei 200° ihr H_2O vollständig ab und zerfallen dabei zu einem weissen Pulver. Calcinirter Kupfervitriol ist sehr hygroskopisch und dient zum Entwässern von Alk.

Anwendung. In Färberei und Zeugdruck, zur Fabrikation von Kupferfarben, zum Verkupfern, Brüniren von Fe, Färben des Au, Konserviren von Thierbälgen und Holz, zum Präpariren der Thonmasse im Deacon-Prozess, in Landwirthschaft und Gärtnerei als antiparasitisches Mittel, zum Beizen des Saatgetreides, in der Metallurgie des Ag, in der Medizin.

Statistisches. Die Produktion im Deutschen Reiche betrug in Tonnen:

1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892
5 410	4 712	4 798	4 417	4 817	5 854	3502	4 024

Zinkverbindungen.

Zinkvitriol.

Weisser Vitriol, weisser Galitzenstein.

Vorkommen. Findet sich als Zersetzungsprodukt von Zinkblende in Bergwerken und gelöst in Cementwässern.

Darstellung. Zur Darstellung werden Zinkblende oder blendehaltige Blei- und Kupfererze geröstet, mit heissem H_2O und H_2SO_4 ausgelaugt, aus der Lauge wird ein Gehalt an $FeSO_4$ durch längeres Erhitzen an der Luft, ein Cu-Gehalt durch Einlegen von Zn entfernt, worauf man filtrirt und zur Krystallisation eindampft. — Auch durch Lösen von Zn-Abfällen in H_2SO_4 wird weisser Vitriol dargestellt (daher Nebenprodukt bei der Darstellung von H aus Zn und H_2SO_4). Das kryst. Salz wird geschmolzen, bis zum Erkalten gerührt und in zuckerhutartige Formen geschlagen.

Prüfung. Der käufliche Zinkvitriol enthält oft Kupfer, Eisen- und Manganvitriol, Verunreinigungen durch Magnesium- und Calciumsulfat sind selten und von keinem Nachtheil. Reiner Zinkvitriol darf beim Uebersättigen mit NH_3 auch nach längerer Zeit keinen Fe- oder Mn-Niederschlag zeigen, mit Blutlaugensalz keine Blaufärbung (Fe), mit H_2S in saurer Lsg. keinen Niederschlag (Pb, Cu, Cd) geben.

Eigenschaften. Zinkvitriol, $ZnSO_4 + 7H_2O$; MG. 287; mit 28,22% ZnO, 27,88% SO_3 und 43.90% H_2O, bildet farblose Kryst. vom SG. 1,95, schmeckt herb metallisch und ist giftig.

100 Thle. H_2O lösen:

	$ZnSO_4$	$ZnSO_4 + 7H_2O$		$ZnSO_4$	$ZnSO_4 + 7H_2O$
0°	43,02	115,22	60°	74,20	313,48
10°	48,36	138,21	70°	79,25	369,36
20°	53,13	161,49	80°	84,60	442,62
30°	58,40	190,90	90°	89,78	533,02
40°	63,52	224,05	100°	95,03	653,59
50°	68,75	263,84			

SG. und Gehalt der wässerigen Lsgn. bei 15°.

$ZnSO_4 + 7H_2O$ %	SG.	$ZnSO_4 + 7H_2O$ %	SG.
5	1,0288	35	1,2310
10	1,0593	40	1,2709
15	1,0905	45	1,3100
20	1,1236	50	1,3522
25	1,1674	55	1,3986
30	1,1933	60	1,4451

Die Kryst. verwittern oberflächlich an der Luft, schmelzen im Krystallwasser, von welchem sie bei 100° 6 Mol., das letzte bei gelindem Glühen verlieren. In höherer T. findet Zersetzung zu ZnO, SO_2 und O statt.

Anwendung. In der Kattundruckerei, zum Konserviren von Holz und Häuten, als Zusatz zu den trocknenden Oelen bei Firnissbereitung, zum Desinfiziren, bei der Feuerversilberung, zur Darstellung von O, rauchender H_2SO_4 und Zinkpräparaten aller Art, in der Medizin.

Statistisches. Die Jahresproduktion an $ZnSO_4$ (und $NiSO_4$) im Deutschen Reiche betrug in Tonnen:

1885	1886	1887	1888	1889	1890
1 131	1 147	1 268	1 495	2 684	3 769

Chlorzink

wird dargestellt durch Auflösen von Zn-Abfällen in HCl und Eindampfen der Lsg. bis zur Syrupskonsistenz, gleicherweise durch Lösen von Zinkblende in HCl, durch Auslaugen gerösteter blendehaltiger Schwefelkiese, Zersetzen der Lauge mit Kochsalz und Verdampfen, bis sich Glaubersalz abscheidet. Wasserfreies $ZnCl_2$ wird durch Erhitzen von Zinkvitriol mit Kochsalz dargestellt, wobei $ZnCl_2$ sublimirt; durch Verdampfen einer wässerigen Lsg. ist es nicht zu erhalten, da es sich theilweise in ZnO und HCl zersetzt.

Die Prüfung des in Form unregelmässiger, zusammengeschmolzener Stücke in den Handel kommenden Salzes erstreckt sich auf seine Löslichkeit in H_2O (Abwesenheit von Zinkoxychlorid), bei der flüss. Sorte auf Anwesenheit von freier Säure, welche Ultramarinpapier entfärbt.

Eigenschaften. Das wasserfreie Zinkchlorid, $ZnCl_2$: MG. 136; mit 47,79% Zn und 52,21% Cl, ist eine weisse, durchscheinende Masse (Zinkbutter) vom SG. 2,75, sehr hygroskopisch, schmilzt bei 100° und dest. bei Rothglut. Es ist äusserst lösl. in H_2O, auch in Alk.

Gehalt und SG. der wässerigen Lsgn. bei 19,5°.

$ZnCl_2$ %	SG.	$ZnCl_2$ %	SG.
5	1,045	35	1,352
10	1,091	40	1,420
15	1,137	45	1,488
20	1,186	50	1,566
25	1,238	55	1,650
30	1,291	60	1,740

Aus der eingedampften wässerigen Lsg. erhält man durch Zusatz von etwas HCl farblose, zerfliessliche Kryst. $ZnCl_2 + H_2O$. Zinkchlorid wirkt stark ätzend und entzieht, wie konz. H_2SO_4, vielen organischen Substanzen die Elemente des H_2O.

Anwendung. Zum Konserviren von Holz (Eisenbahnschwellen), thierischer Stoffe, beim Raffiniren des Oeles, Herstellung von Pergamentpapier, Ae., Theerfarben, als Beizmittel in der Färberei, zum Desinfiziren und in der Färberei.

Ammoniumzinkchlorid, Löthsalz $ZnCl_2 + 2NH_4Cl$, welches durch Lösen von 1 Thl. Zn in HCl und Zusatz von 1 Thl. Salmiak erhalten wird, dient in Lsg. zum Löthen (Löthwasser), Verzinnen und Verbleien von Cu, Fe etc.

Zinkoxychlorür, welches man erhält, wenn in flüss. $ZnCl_2$ Zinkweiss eingerührt wird, dient als plastische Masse (Zahnkitt, Metallkitt) und Anstreichmittel.

Bleiverbindungen.

Bleioxyd.

Bleioxyd kommt als Massicot und Bleiglätte in den Handel.

Massicot wird durch vorsichtiges Rösten von metallischem Pb auf einem Flammenherde oder durch Erhitzen von Bleinitrat oder -karbonat erhalten. Bradley in Brooklin (D.R.P. Nr. 47597) erhält PbO (auch ZnO), indem er das zerkleinerte Metall der Einwirkung eines bis zur Verbrennungs-T. des Metalls erh., in einen geschlossenen Raum geleiteten Luftstroms aussetzt. Massicot ist ein gelbes, amorphes Pulver.

Bleiglätte (Lithargyrum) wird beim Ag-Verhüttungsprozess gewonnen. Sie ist nach schnellem Erkalten gelblich (Silberglätte), nach langsamem Erkalten röthlich (Goldglätte) und besteht aus leicht zerreiblichen, rhombischen Schuppen. Da die Bleiglätte stets etwas CuO enthält, wird sie zur Beseitigung desselben mit einer Lsg. von kohlensaurem Ammoniak ausgelaugt.

Eigenschaften. Bleioxyd, PbO; MG. 223; mit 92,82% Pb und 7,18% O, löst sich erst in 7000 Thln. H_2O, ist lösl. in Essigsäure, HNO_3, sehr verd. HCl, kochender Kali- und Natronlauge und Kalkmilch, SG. 9,36. Aus der Luft absorbirt PbO CO_2, beim Schmelzen verbindet es sich leicht mit Kieselsäure und Silikaten zu leicht schmelzbaren Gläsern, beim Kochen mit Oelen verseift es dieselben zu Pflastern.

Anwendung. Zur Darstellung von Krystallglas, Flintglas, Strass, Glasuren, als Flussmittel in der Porzellan- und Glasmalerei, zur Bereitung von Firniss, Pflastern, Kitt, Bleizucker, Bleiessig, Bleiweiss, Chromgelb und Mennige; die Lsg. in Natronlauge (Natronplumbat) dient zur Bereitung von zinnsaurem Natron, zum

Schwarzfärben von Haaren und Horn, zur Imitation von Schildpatt und Büffelhorn etc.

Statistisches. Die Produktion von Bleiglätte in Deutschland betrug in Tonnen:

1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892
3 876	4 446	4 572	3 924	3 972	3 124	3 468

Bleisuperoxyd

wird erhalten, wenn man Mennige mit verd. HNO_3 behandelt, es geht Bleinitrat in Lsg. und PbO_2 scheidet sich ab. Auch durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von Bleizucker und Soda oder in ein Gemisch von 2 Thln. Bleichlorid und 3 Thln. Kalkhydrat mit H_2O wird es dargestellt (Lyte, E.P. 1721 von 1882), ferner wenn Chlorblei, in heisser Chlorcalciumlauge gelöst, in ein Gemisch von Chlorkalk und Kalkmilch gegossen wird.

Eigenschaften. Bleisuperoxyd, PbO_2; MG. 239; mit 86,61% Pb und 13,39% O, ist ein dunkelbraunes, in H_2O unlösl. Pulver, welches sehr kräftig oxydirend wirkt. Es kommt als braune Paste in den Handel. Die Werthbestimmung der Paste erfolgt in der Weise, dass man sie in einem CO_2-Apparat mit Oxalsäure erw. und aus dem Gewichtsverluste den Oxydationswerth des Präparates berechnet.

Anwendung. In der Textilindustrie, zur Fabrikation von Reibzündhölzern als oxydirte Mennige, welche durch Anrühren von Mennige mit HNO_3 und Eintrocknen des Breies erhalten wird.

Bleisaure Salze.

Orthobleisaure Salze der Erdalkalien (Ca_2PbO_4, Ba_2PbO_4) werden nach Kassner (D.R.P. Nr. 52 459) durch Glühen einer Mischung von PbO ($PbCO_3$) mit $CaCO_3$ oder $Ca(OH)_2$ dargestellt. Durch Behandeln der Plumbate mit CO_2, Bikarbonaten, Säuren etc. entstehen PbO_2 oder oxydirend wirkende, PbO_2 enthaltende Mischungen.

Naff in Northwich (D.R.P. Nr. 66 229) schmilzt Pb oder PbO mit Nitraten und einem grossen Ueberschuss von Oxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle in der Weise, dass fast alles Nitrat in Nitrit umgewandelt und das Pb völlig in Plumbat übergeführt wird. Auch durch Einblasen von Luft in geschmolzene kaustische Alkalien, welche Pb oder PbO in Suspension enthalten, werden Plumbate erhalten. Aus ihnen wird wie vorher PbO_2 dargestellt.

Die bleisauren Salze werden für Bleich- und Oxydationszwecke vorgeschlagen. Bleisaurer Kalk dient nach Kassner zur Bereitung von O.

Bleiacetat.

Bleizucker.

Darstellung. Bleiacetat wird meist durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure dargestellt. Bei Anwendung von rohem Holzessig erhält man den braunen, französischen Bleizucker und das gelblich gefärbte holzessigsaure Blei; die schwarzbraune, syrupartige Mutterlauge bildet den Bleithran und wird auf Essigsäure verarbeitet.

Reinen Bleizucker gewinnt man, wenn man Essigsäuredämpfe

durch mehrere Fässer, in welchen PbO auf Siebplatten ausgebreitet ist, leitet. Am Boden der Fässer sammelt sich eine meist alkalisch reagirende Lsg. von Bleiacetat, welche nach dem Neutralisiren mit Essigsäure direkt Kryst. von Bleizucker liefert. Nach einem anderen Verfahren lässt man Essigsäure durch stufenweise über einander stehende, mit Rückständen von der Bleiweissfabrikation u. dergl. gefüllte Gefässe fliessen. Bei Anwendung von acht Gefässen erhält man schon nach zweimaliger Zirkulation eine krystallisationsfähige Lsg. Löwe in Frankfurt a. M. (D.R.P. Nr. 45733) lässt Essigsäure mit einem Zusatz von O abgebenden Verbindungen (HNO_3, Nitraten, Bleisuperoxyd) auf Pb in der Siedehitze einwirken. Nach C. O. Weber (D. **282**. 139) verwendet man zur Herstellung von Bleiacetat für die Chromgelbfabrikation eiserne, verbleite Pfannen, welche zu ungefähr einem Drittel mit der Hälfte der erforderlichen Essigsäure von 30 % gefüllt werden. Es wird zu schwachem Sieden erh. und die gemahlene Bleiglätte unter Rühren zugesetzt. Sobald alle Glätte eingetragen, erh. man durch Dampf einige Minuten zu starkem Sieden und erhält eine milchige Flüss. von basisch essigsaurem Blei, welche man mit der zweiten Hälfte der Essigsäure versetzt und unter Umrühren in eine Lsg. von neutralem Bleiacetat überführt. Die Konzentration der Lsg. kann durch Aräometer oder Titration mit Zehntelnormalkaliumbichromat ermittelt werden.

Prüfung. Reiner Bleizucker löst sich klar in H_2O, etwaige Trübung muss auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure verschwinden. Fällt man das Pb mit H_2S, so darf das eingedampfte Filtr. keinen Rückstand hinterlassen. In holzessigsaurem Blei bestimmt man den Pb-Gehalt durch Fällen mit H_2SO_4 nach Fresenius (Fr. **18**. 30).

Eigenschaften. Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$; MG. 379; mit 58,84% PbO, 26,91% $C_4H_6O_3$, 14,25% H_2O, kryst. in weissen, vierseitigen Säulen, welche langsam an der Luft verwittern. SG. 2,496. Es schmeckt widrig metallisch und ist giftig. Bleiacetat schmilzt bei 75° und erstarrt nach Austreibung des Krystallwassers zu einer schuppigen Masse, welche bei 280° schmilzt und bei stärkerem Erhitzen in Aceton, CO_2 und fein vertheiltes Pb zersetzt wird.

1 Thl. löst sich in 1,5 Thln. H_2O bei 15°, in 1 Thl. bei 40° und in 0,5 Thln. bei 100; ferner in etwa 8 Thln. Alkohol.

SG. und Gehalt der Lsgn. von $Pb(C_2H_3O_2)_2, 3H_2O$ bei 20°.

In 100 ccm g	SG.	In 100 ccm g	SG.	In 100 ccm g	SG.
1	1,0062	15	1,0932	29	1,1783
2	1,0124	16	1,0994	30	1,1844
3	1,0186	17	1,1056	31	1,1903
4	1,0248	18	1,1118	32	1,1963
5	1,0311	19	1,1180	33	1,2022
6	1,0373	20	1,1242	34	1,2082
7	1,0435	21	1,1302	35	1,2142
8	1,0497	22	1,1362	36	1,2201
9	1,0559	23	1,1422	37	1,2261
10	1,0622	24	1,1482	38	1,2320
11	1,0684	25	1,1543	39	1,2280
12	1,0746	26	1,1603	40	1,2440
13	1,0808	27	1,1663		
14	1,0870	28	1,1723		

Anwendung. In Färberei und Zeugdruck, zur Bereitung der essigsauren Thonerde (Rothbeize), zur Darstellung von Bleiweiss, Chromgelb und anderen Pb-Präparaten, zur Firnissfabrikation, als Arzneimittel.

Basisches Bleiacetat $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2Pb(OH)_2$, welches zur Darstellung von Chromgelb und Chromorange Verwendung findet, wird nach C. O. Weber folgendermaassen erhalten: In eine Pfanne, welche 300 l hält, bringt man 76 kg 30%ige Essigsäure, erh. auf 90° und regelt die T. durch den Dampfzufluss, so dass sie über 70° bleibt; durch ein Sieb schlämmt man dann einen vorher auf Nassmühlen aus 120 kg Bleiglätte und H_2O hergestellten Brei in die heisse Essigsäure. Von Wichtigkeit hierbei ist, dass der Brei möglichst schnell zugesetzt wird, was durch Zugeben von heissem H_2O zu dem im Siebe befindlichen Brei, den man mit Bürsten und Pinseln kräftig durcharbeitet, erreicht wird. Während der ganzen Operation muss der Pfanneninhalt tüchtig gerührt werden, um das Ansetzen von Glätte zu vermeiden. Nach kurzer Zeit beginnt die schmutzig-gelbrote Mischung sich zu verdicken, wobei die Farbe in reines Weiss umschlägt. Da stets tüchtig gerührt werden muss, so kann die Masse durch Zufügen von heissem H_2O so weit verd. werden, bis ein kräftiges Durchrühren möglich ist. Zu viel H_2O darf nicht zugegeben werden, da sonst die Reaktion zum Stillstand kommen und unveränderte Glätte das Produkt verunreinigen würde. Sobald keine weitere Verdickung eintritt, wird die Pfanne mit einem hölzernen Deckel bedeckt und 12 Stdn. stehen gelassen. War die Operation gut geleitet, so stellt die Masse nach dieser Zeit ein Produkt von grosser Zartheit und Gleichmässigkeit dar. Es löst sich in viel H_2O fast vollständig auf.

Bleiessig (Liquor plumbi subacetici, Acetum plumbicum) ist in H_2O gelöstes basisches Bleiacetat der Zusammensetzung $Pb(C_2H_3O_2)_2 + Pb(OH)_2$. Es wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Bleizucker und 1 Thl. Bleioxyd im Wasserbad, Aufnehmen mit 10 Thln. H_2O und Filtriren, auch durch Digeriren von Bleizuckerlsg. mit Glätte in verschlossenem Gefässe.

Der Bleiessig ist eine klare, farblose Flüss. vom SG. 1,235 bis 1,240, reagirt schwach alkalisch, trübt sich an der Luft unter Abscheidung von basischem Bleikarbonat.

Anwendung. Zur Darstellung von Bleiweiss, basischem Bleichlorid, essigsaurer Thonerde, zur Abscheidung der natürlichen Farbstoffe, zum Beschweren von Seide, zu pharmazeutischen Zwecken, besonders zur Darstellung des Bleiwassers (1 Thl. Bleiessig, 49 Thle. H_2O), Goulard'schen Bleiwassers (1 Thl. Bleiessig, 4 Thle. Spiritus, 45 Thle. Brunnenwasser) und Bleisalben.

Quecksilberverbindungen.

Quecksilberoxyd, Rother Präcipitat HgO, wird durch Erhitzen eines innigen Gemisches von salpetersaurem Quecksilberoxyd und metallischem Quecksilber dargestellt.

Es ist ein rothes, schuppig-krystallin. Pulver, SG. 11,2, von herb metallischem Geschmack. In H_2O ist es etwas lösl., wirkt ätzend und ist sehr giftig, es schwärzt sich am Licht und zerfällt bei höherer T. in seine Bestandtheile. HgO findet Anwendung in der Porzellanmalerei zum Verdünnen der Farben, zum An-

strich für Schiffsböden, um das Ansetzen von Thieren und Pflanzen zu verhindern, zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate, in der Medizin.

Quecksilberchlorür, Calomel Hg_2Cl_2, wird dargestellt durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Quecksilberchlorid und Hg in einem bedeckten eisernen Kessel, bis die graue Masse weiss geworden; dann kittet man auf den Kessel die abgesprengte untere Hälfte eines Säureballons und erh. stärker, bis das Calomel vollständig sublimirt ist. Auf nassem Wege erhält man Hg_2Cl_2 durch Fällung eines Hg-Oxydulsalzes mit Kochsalz oder durch Einleiten von SO_2 in $HgCl_2$-Lsg.

Es bildet eine farblose, strahlig-krystallin. Masse, welche ein gelbes Pulver vom SG. 7,2 liefert. Es muss sorgfältig zerrieben und ausgewaschen werden, um jede Spur Sublimat zu entfernen. Das Calomel ist geschmack- und geruchlos, unlösl. in H_2O und verd. Säuren, wird aber durch kochendes H_2O und kochende Säuren zersetzt, verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, zerfällt bei wiederholter Sublimation in Chlorid und metallisches Hg und scheidet am Licht Hg aus. Es findet Anwendung in der Porzellanmalerei zum Vermischen mit Au, für bengalische Flammen und als Arzneimittel.

Quecksilberchlorid, Sublimat. $HgCl_2$ wird durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilbersulfat (Lösen von Hg in konz. H_2SO_4) mit Kochsalz, dem etwas MnO_2 zugesetzt wird, in Glaskolben oder Thonretorte auf dem Sandbade dargestellt. Das Chlorid sublimirt als ziemlich feste, weisse, krystallin. Masse. Auf nassem Wege kann es durch Auflösen von Quecksilberoxyd oder basischem Chlorid in HCl dargestellt werden: die Lsg. wird filtr. und zur Krystallisation gebracht.

$HgCl_2$, MG. 271; mit 73,80% Hg und 26,20% Cl, kryst. in feinen, rhombischen Prismen vom SG. 5,4, schmeckt scharf metallisch, wirkt stark ätzend und ist sehr giftig. Es löst sich in Alk., Ae. und H_2O. 100 Thle. H_2O lösen bei:

0	20	50	80	100°
6,57	7,39	11,34	24,30	54 Thle.

Aus der Lsg. verflüchtigt sich das Salz theilweise beim Eindampfen. Es schmilzt bei 260° und siedet gegen 293°, an der Luft zersetzt es sich zu Chlorür.

Das Sublimat wird benutzt zum Aetzen von Stahl, als Reservage in der Kattundruckerei, zum Imprägniren (Cyanisiren) von Holz (Eisenbahnschwellen), Konserviren thierischer Substanzen, Darstellung von Anilinroth, von Hg-Präparaten und in der Medizin besonders als stark wirkendes antiseptisches Mittel.

Ammoniumquecksilberchlorid, Alembrothsalz $(NH_4)_2HgCl_4 + 2H_2O$, welches durch Krystallisation einer Lsg. von Salmiak und Sublimat erhalten wird, dient zum Vergolden.

Mercuriammoniumchlorid, Weisser Präcipitat NH_2HgCl, aus Sublimatlsg. durch NH_3 fällbar, ist ein in H_2O und Alk. unlösl. weisses Pulver. Es wird verwendet zur Darstellung von Zinnober und in der Medizin.

Silber- und Goldverbindungen.

Silbernitrat, Höllenstein, wird durch Auflösen von Werksilber in HNO_3 dargestellt. Die Lsg., welche $AgNO_3$ und Kupfernitrat enthält, wird zur Trockne eingedampft, bei dunkler Rothglut geschmolzen, um das Kupfernitrat zu zersetzen, mit H_2O ausgezogen, filtr. und zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle werden häufig geschmolzen und in Stangenform gebracht.

Eigenschaften. $AgNO_3$, MG. 170; mit 68,24% Ag_2O (63,53% Ag) und 31,76% N_2O_5, kryst. in grossen, rhombischen Tafeln. Es ist lösl. in H_2O und Alk.

100 Thle. H_2O lösen bei:

0°	19,5°	54°	85°	100°
121,9	227,3	500	714	1111 Thle.

SG. und Gehalt der Lsg. bei 17,5°:

%	SG.	%	SG.	%	SG.
5	1,041	10	1,080	20	1,160
6	1,050	12	1,100	25	1,206
7	1,058	15	1,125	30	1,251
8	1,064	18	1,150		

$AgNO_3$ schmilzt bei 218° und erstarrt zu einer strahlig-krystallin. Masse. In reinem Zustande wird es am Licht nicht verändert, gewöhnlich färbt es sich aber unter Ausscheidung von Ag am Sonnenlicht schwärzlich. Es wirkt stark ätzend und ist giftig.

Prüfung. Das reine Salz muss eine rein weisse Farbe besitzen, mit H_2O eine klare Lsg. geben, ebenso nach Uebersättigen der letzteren mit NH_3. Ein Gehalt an Alkalinitrat wird erkannt, wenn man einen Streifen Filtrirpapier mit der Lsg. tränkt, trocknet und verglimmt. Reagirt die mit H_2O befeuchtete Asche alkalisch, so war Kalium- oder Natriumnitrat vorhanden. Die quantitative Bestimmung des Ag-Gehalts geschieht durch Fällen mit HCl und Wägen des Chlorids oder durch Titration mit einer Zehntelnormalkochsalzlsg.

Anwendung. In der Photographie, deren Verbrauch an Ag sich nach Vogel auf 30 000 000 Mk. pro Jahr beläuft, zur Herstellung von Silberspiegeln, als Zeichentinte, zum Schwarzbeizen von Metallen, zur Verzierung von Porzellan, in der Medizin.

Goldchlorid $AuCl_3$, durch Lösen von Au in Königswasser und Verdampfen dargestellt, bildet eine dunkelbraune, krystallin., zerfliessliche Masse, die in H_2O, Alk., Ae. und einigen ätherischen Oelen lösl. ist. Die wässerige Lsg. zersetzt sich am Licht durch Ausscheidung von Au. Es wirkt stark ätzend (Landolf'sche Aetzpasta) und dient zur Darstellung des Goldpurpurs und anderer Au-Präparate.

Natriumgoldchlorid, Goldsalz $NaAuCl_4 + 2H_2O$, dient in der Photographie zum Tönen der Papierbilder, in der Porzellanmalerei und Glasfärberei und zu medizinischen Zwecken.

Glanzgold besteht aus Lavendelöl, Harzen, Bi- und Au-Verbindungen und wird nach geheimgehaltenen Methoden dargestellt. Es findet ausgedehnte Anwendung in der Porzellanmalerei.

Chromverbindungen.

Kaliumchromat K_2CrO_4. Fein gepulvertes Chromerz, Chromeisenstein (Cr_2FeO_4) wird mit Pottasche und Salpeter gemengt und geschmolzen. Die Schmelze wird gemahlen und das Kaliumchromat mit heissem H_2O ausgezogen. Aus der Lsg. wird durch Holzessig Thonerde und Kieselsäure gefällt; beim Eindampfen der filtr. Lauge kryst. reines Kaliumchromat in citronengelben Säulen aus. Jacquelain (D. **106**. 405; **131**. 136) glüht den Chromeisenstein mit Kreide und zersetzt das entstandene Calciumchromat durch K_2SO_4. Nach Massignon und Vatel (Bll. 5. 371; D.R.P. Nr. 56217) wird das gepulverte Chromerz mit Kreide oder gelöschtem Kalk gemengt, die Mischung mit Chlorcalciumlauge zu einem Teig geknetet, zu Broten oder Ziegeln geformt.

getrocknet und in einem Ofen bis zur Zersetzung des $CaCO_3$ gebrannt. Die poröse Masse wird bei gewöhnlicher T. der Luft ausgesetzt, wodurch die Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure vor sich geht, ausgelaugt und der Calciumchromat enthaltende Rückstand mit einer Lsg. von K_2SO_4 (bei Darstellung von Natriumchromat mit Na_2SO_4) umgesetzt.

Häufig wird Kaliumchromat durch Absättigen von Bichromatlsg. mit Pottasche und Eindampfen zur Krystallisation dargestellt.

Eigenschaften. Das neutrale Kaliumchromat, K_2CrO_4: MG. 194.3%; mit 48.38 K_2O und 51.62% CrO_3, kryst. in wasserfreien, luftbeständigen Säulen von citronengelber Farbe. Es besitzt grosse Neigung, in das Bichromat überzugehen. Das Salz ist unlösl. in Alk., llösl. in H_2O.

100 Thle. H_2O lösen bei:

0°	58,90 Thle.	40°	66,98 Thle.	80°	75,06 Thle.
10°	60,92 „	50°	69,00 „	90°	77,08 „
20°	62,94 „	60°	71,02 „	100°	79,10 „
30°	64,96 „	70°	73,04 „		„

SG. und Gehalt der Lsg. von K_2CrO_4 bei 19,5° (Schiff).

K_2CrO_4 %	SG.	K_2CrO_4 %	SG.	K_2CrO_4 %	SG.	K_2CrO_4 %	SG.
1	1,0080	11	1,0925	21	1,1864	31	1,2921
2	1,0161	12	1,1014	22	1,1964	32	1,3035
3	1,0243	13	1,1104	23	1,2066	33	1,3151
4	1,0325	14	1,1195	24	1,2169	34	1,3268
5	1,0408	15	1,1287	25	1,2274	35	1,3386
6	1,0492	16	1,1380	26	1,2379	36	1,3505
7	1,0576	17	1,1474	27	1,2485	37	1,3625
8	1,0663	18	1,1570	28	1,2592	38	1,3746
9	1,0750	19	1,1667	29	1,2700	39	1,3868
10	1,0837	20	1,1765	30	1,2808	40	1,3991

Anwendung. In der Färberei, zur Darstellung von Chromfarben und Chromtinte.

Natriumchromat $Na_2CrO_4 + 10H_2O$ kann nach dem Verfahren von Massignon und Vatel, ferner nach Walberg folgendermaassen dargestellt werden: 6 Thle. gepulvertes Chromerz (44% Cr_2O_3), 3 Thle. calcinirte Soda (92% Na_2CO_3) und 3 Thle. Kreide werden im Flammofen 8 Stdn. lang bei oxydirender Flamme geglüht. Die heisse Masse wird systematisch ausgewaschen, bis eine Lauge von 45° Bé. entsteht, letztere in einem eisernen Kessel auf 52° Bé. eingedampft und in mit Pb beschlagenen Kästen zur Krystallisation gebracht. Es scheiden sich nadelförmige Kryst. ab, welche durch Centrifugen von der Mutterlauge befreit werden.

Das Natriumchromat (mit 52% Krystallwasser) ist sehr llösl. in H_2O, die Kryst. zerfliessen an der Luft. Es findet gleiche Anwendung wie das Kalisalz. Bei der Untersuchung des neutralen Kalium- und Natriumchromats ist besonders auf die Sulfate und Karbonate der Alkalien Rücksicht zu nehmen.

Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$ wird dargestellt, indem man geglühten und gemahlenen Chromeisenstein mit möglichst reinem gebranntem Kalk und kohlensaurem Kali unter häufigem Umrühren im Flammofen bei Rothglut röstet. Die erhaltene Masse von chromsaurem Kali und chromsaurem Kalk wird nach dem Erkalten systematisch mit einer Lsg. von

K_2SO_4 oder K_2CO_3 ausgelaugt. Die Lauge wird darauf unter Umrühren mit H_2SO_4 bis zur schwachsauren Reaktion versetzt und eingedampft, wodurch Kaliumbichromat auskryst. Das in der Mutterlauge enthaltene Kaliumsulfat kann wieder zum Ausziehen des Röstgutes benutzt werden.

Eigenschaften. Das Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$; MG. 294,6; mit 31,91% K_2O und 68,09 CrO_3, bildet rothe, luftbeständige Kryst. von herb metallischem, kühlendem Geschmack. Es wirkt ätzend und ist sehr giftig. Die Kryst. lösen sich in H_2O, aber nicht in Alk.; 100 Thle. H_2O lösen bei:

0	10	20	40	60	80	100°
4,97	8,5	13,1	29,1	50,5	73	102 Thle. $K_2Cr_2O_7$.

SG. und Gehalt der Lsgn. bei 20°.

$K_2Cr_2O_7$ %	SG.	$K_2Cr_2O_7$ %	SG.	$K_2Cr_2O_7$ %	SG.
1	1,007	6	1,043	11	1,080
2	1,015	7	1,050	12	1,090
3	1,022	8	1,056	13	1,097
4	1,029	9	1,065	14	1,103
5	1,037	10	1,073	15	1,110

Prüfung. Das Kaliumbichromat des Handels ist sehr rein (98 bis 99 %), es enthält fast immer etwas K_2SO_4 (1/2 bis 1 %) und einen unbedeutenden, in H_2O unlösl. Rückstand (1/4 bis 1/2 %). Es wird ein Gehalt von 67 1/2 bis 68 % CrO_3 garantirt.

Die Untersuchung beschränkt sich meist auf die Feststellung der Chromsäuremenge, was durch Titration vermittelst Chamäleon oder durch die J-Probe geschieht (vgl. Post, Chem.-techn. Analyse, **1**. 662).

Anwendung. Zur Darstellung von Chromoxyd und Chromfarben, als Beizmittel in Färberei und Zeugdruck, zum Bleichen von Palmöl, zur Reinigung des Holzessigs, Entfuseln des Branntweins, zu Zündmassen, zur Cl-Entwickelung, Darstellung des Chromalauns, des Chromleims, einer Mischung von Bichromat und Leim, welche in der Photographie Verwendung findet, in der Photolithographie, zum Härten und Konserviren anatomischer Präparate, als adstringirendes und austrocknendes Mittel, zur Fabrikation von Anilin- und Alizarinfarben.

Es wird nur in wenig Fabriken produzirt, das meiste kommt aus Glasgow (vergl. Statistik), dort stellen drei Fabriken den grössten Theil des in Europa verbrauchten $K_2Cr_2O_7$ her. Ausserdem gibt es noch eine Fabrik in Amerika und eine in Oesterreich, die aber verhältnissmässig wenig produziren. Durch eine Vereinigung der drei schottischen Fabriken wurde der Preis lange sehr hoch gehalten, ist aber in neuerer Zeit durch die in England und Deutschland mit Erfolg durchgeführte Darstellung des $Na_2Cr_2O_7$ bedeutend herabgesetzt worden.

Natriumbichromat $Na_2Cr_2O_7$. Nach Chrystal (D.R.P. Nr. 34031) wird Chromeisenstein mit Kalk oder Magnesia und Aetznatron, Soda oder Salpeter geglüht. Die ausgelaugte Lsg. wird mit HCl versetzt, wodurch Natriumbichromat und Kochsalz entsteht; letzteres wird ausgesotten und die Mutterlauge stark eingedampft. Versetzt man die Mutterlauge mit KCl, so gewinnt man Kaliumbichromat.

Die nach dem Verfahren von Walberg (vergl. Natriumchromat) erhaltene Lauge von neutralem Natriumchromat kann zur Umwandlung in Bichromat auf 40° Bé. verd., mit H_2SO_4 versetzt und auf 1° abgekühlt werden; es kryst. Glaubersalz aus, die Mutterlauge wird in eisernen Pfannen zur Trockene eingedampft und liefert Natriumbichromat.

Nach Gormann (E.P. 4195, 4929 v. 1884) wird ein Gemisch

von 250 Thln. Chromerz, 150 Thln. Kochsalz und 240 Thln. Kalkhydrat bei Gegenwart von überhitztem Wasserdampf auf 550 bis 850° erh. Die frei werdende HCl wird kondensirt, das Natriumchromat in H_2O gelöst und zur Umwandlung in Bichromat mit H_2SO_4 versetzt. Die Lsg. wird in einem heissen Luftstrom verdampft, bis eine Probe beim Erkalten erstarrt, darauf wird die flüss. Masse in eiserne Trommeln gefüllt, in denen sie nach dem Erkalten zum Verkauf kommt.

In den Alizarinfabriken wird das Salz aus den Chromoxydlaugen gewonnen, indem das Chromoxyd mit Kalk in Drehöfen, die mit seitlichen Luftzuführungsöffnungen versehen sind, erh. wird. Das so erhaltene Produkt wird, wie schon beschrieben, in Bichromat übergeführt. $Na_2Cr_2O_7$ kryst. in feinen rothen Kryst. mit $2H_2O$. Im Handel erscheint es meist wasserfrei, in unregelmässigen Brocken, welche meist noch viel Natriumsulfat enthalten. Der Chromsäuregehalt wird auf 73 bis 74 % garantirt.

Eigenschaften. Natriumbichromat, $Na_2Cr_2O_7$; MG. 262,6 mit 23,61 % Na_2O und 76,39 % CrO_3, ist äusserst hygroskopisch und zerfliesslich. SG. der wässerigen Lsgn.:

$Na_2Cr_2O_7$ %	SG.	$Na_2Cr_2O_7$ %	SG.
1	1,007	30	1,208
5	1,035	35	1,245
10	1,071	40	1,280
15	1,105	45	1,313
20	1,141	50	1,343
25	1,171		

Die Prüfung beschränkt sich meist auf die Feststellung des Gehaltes an Chromsäure, was in gleicher Weise wie beim K-Salz erfolgt. Das Natriumbichromat findet in neuerer Zeit vielfach statt des K-Salzes, besonders in Färberei und Zeugdruck Anwendung, weil es viel billiger ist und energischer oxydirend zu wirken scheint.

Chromsäure CrO_3 wird in freiem Zustande nur selten fabrikmässig dargestellt. Mischungen von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, welche CrO_3 gelöst enthalten, dienen als Ersatz von HNO_3 in galvanischen Elementen, zum Beizen von Wolle und Seide und zu mikroskopischen Zwecken.

Chromalaun $Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 24H_2O$ wird in grosser Menge als Nebenprodukt der Anthrachinonfabrikation gewonnen und zu billigem Preise in den Handel gebracht.

Eigenschaften. MG. 998,6; mit 15,28 % Cr_2O_3, 9,41 % K_2O, 32,04 % SO_3 und 43,26 % H_2O. Er bildet grosse, octaëdrische Kryst., welche in der Ansicht schwarz, in der Durchsicht schmutzig violett gefärbt erscheinen. Er ist in kaltem H_2O ziemlich schwer, in heissem llösl. Die Lsg. ist schwärzlich, nach längerem Kochen grünlich werdend.

SG. und Gehalt der Lsgn. von Chromalaun bei 17,5° (Franz):

$K_2Cr_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ %	SG.	$K_2Cr_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ %	SG.
5	1,0174	40	1,1896
10	1,0342	50	1,2894
20	1,0746	60	1,4566
30	1,1274	70	1,6362

Ueber die Güte der Handelswaare gibt das Aussehen und die Krystallform hinreichenden Aufschluss. Oft jedoch ist der Gehalt an K_2SO_4 nicht unbeträchtlich, so dass eine quantitative Ermittelung des H_2O-, Cr- und H_2SO_4-Gehalts geboten ist.

Anwendung. Als Beizmittel in der Färberei, als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Chromoxydbeizen, zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi, zur Darstellung von chromgarem Leder, zur Anfertigung wasserdichter Stoffe, zu Chromlüster für Thonwaaren etc.

Chromfluorid $Cr_2F_6 + 8H_2O$ wird neuerdings fabrikmässig hergestellt. Es bildet ein luftbeständiges, dunkelgrünes, in H_2O llösl. Pulver und findet Anwendung als Beizmittel in Färberei und Zeugdruck.

Essigsaures, schwefelsaures, salpetersaures Chromoxyd, Chromrhodanür, Chromchlorid und einige andere Chromverbindungen finden neben den schon besprochenen Chrompräparaten als Chrombeizen vielfache Anwendung in der Textiltechnik.

Manganverbindungen.

Kaliumpermanganat $KMnO_4$. Zur Darstellung wird Kalilauge von 1,44 SG. (500 kg) mit chlorsaurem Kali (105 kg) und sehr fein pulverisirtem MnO_2 (180 kg) zur Trockne verdampft, erkalten lassen und die pulverige Masse in hessischen Tiegeln erh., bis sie halbflüss. geworden ist. Das erkaltete, aus Kaliummanganat, K_2MnO_4, bestehende, schwarzgrüne Produkt wird darauf in einem Kessel mit viel H_2O erh., in die grüne Lsg. ein kräftiger Strom CO_2 geleitet, bis sie tiefroth gefärbt ist, und der Ruhe überlassen. Unter Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat ist das Kaliummanganat zu Permanganat oxydirt worden. Die Lsg. wird abgegossen oder durch Schiesswolle filtr., eingedampft und der Krystallisation überlassen. Nach Städler wird das mangansaure Kali durch Cl oder Br in Permanganat übergeführt. Die chemische Fabrik auf Aktien in Berlin leitet durch die wässerige Lsg. des Manganats den elektrischen Strom: unter Entwickelung von H entsteht neben dem Hydroxyd Kaliumpermanganat.

Eigenschaften. $KMnO_4$; MG. 158; mit 29,75 % K_2O und 70,25 % Mn_2O_7, kryst. in dunkelrothen, rhombischen Prismen, die sich in 12 Thln. H_2O von mittlerer T. lösen. Die Lsg. wirkt stark oxydirend.

Anwendung. Als Desinfektions- und Bleichmittel in Färberei und Zeugdruck, als Chamäleonbeize zum Färben gewisser Holzarten, zum Reinigen von NH_3 und CO_2, in der Photographie, als Oxydationsmittel, zur Darstellung von O, in der Medizin.

Natriumpermanganat $NaMnO_4$ wird wie das Kaliumsalz dargestellt. Ferner kann es aus den bei der Regeneration des MnO_2 gewonnenen Manganoxyden durch Erhitzen mit NaOH oder $NaNO_3$ an der Luft auf 400° erhalten werden. Bei Anwendung von NaOH wird die Schmelze ausgelaugt, die verd. und gekochte Lsg. mit H_2SO_4 neutralisirt, verdampft, bis sich das Natriumsulfat abscheidet, und die Mutterlauge weiter verdampft. Man kann auch die konz. Lsg. mit Magnesiumchlorid oder -sulfat versetzen, wodurch sich unter Ausscheidung von Magnesia und Mangansuperoxydhydrat $NaMnO_4$ bildet.

Eigenschaften. $NaMnO_4$; MG. 142; mit 21,83 % Na_2O und 78,17 % Mn_2O_7 ist in H_2O sehr llösl. und schwer krystallisirbar. Es findet in beschränktem Maasse gleiche Anwendung wie das Kaliumsalz, namentlich als Bleich- und Desinfektionsmittel. Die im Handel vorkommenden Condys Liquid und Kühne's Desinfektionsmittel sind im Wesentlichen Lsgn. von $NaMnO_4$.

Zinnverbindungen.

Zinnchlorür, Zinnsalz $SnCl_2 + 2H_2O$ wird dargestellt durch Auflösen von Zinnspähnen in HCl und Abdampfen der Lsg. Nöllner lässt HCl-Dämpfe auf granulirtes Sn, welches in Steingutvorlagen eingefüllt ist, einwirken und dampft die aus den Vorlagen abfliessende konz. Lsg. von Zinnchlorür in zinnernen Pfannen unter Zusatz von granulirtem Sn ein. Da das Sn-Salz nicht ohne beginnende Zersetzung getrocknet werden kann, wird es nur kräftig abgeschleudert, weshalb es sich stets etwas feucht anfühlt.

Eigenschaften. Zinnchlorür $SnCl_2 + 2H_2O$; MG. 225; mit 52,44% Sn, 31,56% Cl und 16% H_2O, bildet weisse Prismen, die in wenig reinem H_2O zu einer klaren, stark lichtbrechenden Flüss. lösl. sind. Die Lsg. scheidet bald basisches Salz ab, was durch einen Zusatz von Weinsäure vermieden wird. Auch in Alk. ist es llösl.

SG. und Gehalt von Zinnchlorürlsg. bei 15° (Gerlach).

$SnCl_2 + 2H_2O$ %	SG.	$SnCl_2 + 2H_2O$ %	SG.	$SnCl_2 + 2H_2O$ %	SG.	$SnCl_2 + 2H_2O$ %	SG.
2	1,013	20	1,144	38	1,309	56	1,525
4	1,026	22	1,161	40	1,330	58	1,554
6	1,040	24	1,177	42	1,352	60	1,582
8	1,054	26	1,194	44	1,374	62	1,613
10	1,068	28	1,212	46	1,397	64	1,644
12	1,083	30	1,230	48	1,421	66	1,677
14	1,097	32	1,249	50	1,445	68	1,711
16	1,113	34	1,268	52	1,471	70	1,745
18	1,128	36	1,288	54	1,497	72	1,783
						74	1,821

Prüfung. Zinnsalz wird zuweilen durch Magnesiumsulfat verfälscht, was leicht durch $BaCl_2$ nachzuweisen ist. Nach Merz (Fr. **1876**. 487) rührt man 2 g Zinnsalz in die fünffache Menge absoluten Alk. ein. Reines Zinnsalz löst sich vollständig, Sulfate von Mg und Zn bleiben als krystallin. Trümmer zurück, während ein pulveriger und flockiger Niederschlag entsteht, wenn Oxydverbindungen des Sn zugegen sind. Eine Werthbestimmung geschieht am besten durch Eintragen des Salzes in eine angesäuerte Lsg. von Eisenchlorid und Titration des gebildeten Eisenchlorürs mit Permanganat.

Anwendung. In Färberei und Zeugdruck zu den verschiedensten Zwecken, als Reduktionsmittel für Indigo, Eisenoxyd und Kupferoxyd.

Zinnchlorid $SnCl_4$ wird erhalten durch Auflösen von Zinnoxyd in HCl und Verdampfen oder indem man auf $SnCl_2$ Cl oder Königswasser einwirken lässt. Wasserfreies Salz wird zuweilen durch Erhitzen von Weissblechabfällen in einem Cl-Strom gewonnen, wobei $SnCl_4$ übergeht, während Fe zurückbleibt. Es ist lösl. in H_2O, die Lsg. aber unbeständig: beim Erhitzen fällt alles Sn als unlösl. Metazinnsäure nieder. Diese Eigenschaft wird in der Seidenfärberei zum Beschweren der Seide benutzt.

Eigenschaften. Das wasserfreie Zinnchlorid $SnCl_4$: MG. 260: mit 45,38% Sn und 54,62% Cl bildet eine schwere, farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüss.

vom SG. 2,27, welche bei 114° siedet. An der Luft zieht es H_2O an und verwandelt sich in eine krystallin. Masse (Zinnbutter) $SnCl_4 + 3H_2O$, welche sich leicht in H_2O löst.

SG. und Gehalt von Zinnchloridlsgn. bei 15° (Gerlach).

$SnCl_4 + 5H_2O$ %	SG.	$SnCl_4 + 5H_2O$ %	SG.	$SnCl_4 + 5H_2O$ %	SG.
2	1,012	34	1,227	66	1,538
4	1,024	36	1,242	68	1,563
6	1,036	38	1,259	70	1,587
8	1,048	40	1,276	72	1,614
10	1,059	42	1,293	74	1,641
12	1,072	44	1,310	76	1,669
14	1,084	46	1,329	78	1,698
16	1,097	48	1,347	80	1,727
18	1,110	50	1,366	82	1,759
20	1,123	52	1,386	84	1,791
22	1,137	54	1,406	86	1,824
24	1,151	56	1,426	88	1,859
26	1,165	58	1,447	90	1,893
28	1,180	60	1,468	92	1,932
30	1,195	62	1,491	94	1,969
32	1,210	64	1,514	96	1,988

Das Zinnchlorid kommt in grosskrystallin. Form mit wechselndem, bis 30% steigendem Gehalt an NaCl, als zerfliessliche Salzmasse oder in flüss. meistens stark HNO_3-haltigem Zustand in den Handel.

Prüfung. Die quantitative Bestimmung des Sn-Gehaltes erfolgt meist titrimetrisch (vergl. Post, Techn.-chem. Analyse 1. 671). Für die Untersuchung der flüss. Handelswaare genügt meist eine Bestimmung des SG., aus welchem an der Hand der oben angeführten Tabelle die Stärke ersehen werden kann.

Anwendung. In der Färberei, bei Herstellung der rothen Farben mit Cochenille, in der Alizarinfärberei, zum Aviviren und Rosiren.

Zinnkomposition, Physik, Rosirsalz wird durch Auflösen von metallischem Sn in Gemischen von HCl und HNO_3, zuweilen auch von HCl und H_2SO_4 dargestellt. Im ersten Falle dürfte $SnCl_4$, im letzten $SnCl_2$ den Hauptbestandtheil bilden. Ausserdem enthalten die Lsgn. je nach der Bereitung wechselnde Mengen von Stannonitrat, Ammoniumnitrat und Metazinnsäure. Sie bilden gelbe, dickliche Flüss.

Pinksalz $SnCl_4 + 2NH_4Cl$; MG. 367; mit 70,84% $SnCl_4$ und 29,16% NH_4Cl kryst. in schönen weissen Kryst., welche in H_2O llösl. sind. Die konz. Lsg. wird beim Kochen nicht verändert, während die verd. sich unter Abscheidung von Metazinnsäure zersetzt. Es dient häufig als Ersatz des stark ätzenden, schwieriger zu handhabenden Zinnchlorids.

Natriumstannat, Präparirsalz $Na_2SnO_3 + 3H_2O$ wird durch Erhitzen von Sn, NaOH und $NaNO_3$ bis zum Glühen oder durch Schmelzen von Zinnstein mit NaOH und Krystallisirenlassen der geklärten Lsg. dargestellt. Ferner erhält man es durch Kochen von Sn mit Bleiglätte und Natronlauge, wobei das Sn unter Abscheidung von Pb in Lsg. geht.

Eigenschaften. Natriumstannat $Na_2SnO_3 + 3H_2O$; MG. 266; mit 23,31 Na_2O, 56,39 SnO_2 und 20,30 H_2O findet sich im Handel als körnige Salzmasse, welche meist sehr unrein ist. Es ist qualitativ zu prüfen auf Na_2CO_3, NaOH, As- und Sb-Verbindungen.

Anwendung. Es findet ebenso wie die anderen Sn-Salze ausgedehnte Verwendung in Färberei und Zeugdruck.

Das Deutsche Reich produzirte Sn-Salze:

1885	1886	1887	1888	1889	1890
131	295	357	309	473	90(?) t.

Antimonverbindungen.

Schwefelantimon, Antimonium crudum Sb_2S_3 kommt natürlich vor als Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz. Es wird aus dem Erz durch Aussaigern gewonnen und findet sich im Handel meist in der kegelförmigen Gestalt der Gefässe, in denen es erstarrt.

Eigenschaften. Der Spiessglanz bildet eine strahlig-krystallin., metallglänzende, graphitartige Masse vom SG. 4,62. Er ist leicht schmelzbar, flüchtig, lösl. in HCl unter Entwicklung von H_2S und verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in Antimonoxyd.

Anwendung. Zu Feuerwerkssätzen, zum Ausbringen von Au aus Silbererzen, zur Herstellung anderer Sb-Verbindungen. Das in der Medizin gebrauchte Kermes minerale, durch Kochen von Antimonsulfid mit Sodalsg. erhalten, ist ein Gemenge von Sb_2S_3 und Sb_2O_3. Es wird auch zum Vulkanisiren des Kautschuks verwendet.

Antimonpentasulfid, Goldschwefel Sb_2S_5 wird dargestellt durch Kochen von gepulvertem Spiessglanz mit S und NaOH und Fällen der erhaltenen Lsg. von Natriumsulfantimoniat (Schlippe'sches Salz) mit HCl.

Eigenschaften. Sb_2S_5 ist ein orangerothes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich beim Erhitzen in Antimontrisulfid und S zersetzt.

Anwendung. Zum Vulkanisiren des Kautschuks, in der Medizin.

Brechweinstein, Kaliumantimonyltartarat $KSbOC_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ wird dargestellt, indem man 4 Thle. Antimonoxyd, durch Fällen von Antimonchlorid mit H_2O und Kochen des Niederschlags mit Sodalsg. erhalten, in 5 Thln. Weinstein und 50 Thln. H_2O löst, die Lsg. filtr. und zur Krystallisation eindampft.

Eigenschaften. Brechweinstein $KSbOC_4H_4O_6$; MG. 323; mit 44,58% Sb_2O_3, 14,55% K_2O, 40,86% $C_4H_4O_5$ bildet weisse Kryst., die an der Luft verwittern, schmeckt süsslich, ekelhaft metallisch, ist unlösl. in Alk., lösl. in H_2O. Die wässerige Lsg. zersetzt sich nach einiger Zeit. 1 Thl. Brechweinstein erfordert zu seiner Lsg. bei

8,7	21	31	50	75°
19	12,6	8,2	5,5	3,2 Thle. H_2O.

SG. und Gehalt der Brechweinsteinlsgn. bei 17,5° (Streit).

Brw. %	SG.	Brw. %	SG.
0,5	1,005	3,5	1,022
1,0	1,007	4,0	1,027
1,5	1,009	4,5	1,031
2,0	1,012	5,0	1,035
2,5	1,015	5,5	1,038
3,0	1,018	6,0	1,041

Anwendung. Als Beizmittel in Färberei und Zeugdruck, in der Medizin.

Antimonfluorüre. Reines $SbFl_3$, durch Lösen von Sb_2O_3 in Flusssäure und Abdampfen dargestellt, wurde kurze Zeit versuchsweise als Beize in der Färberei benutzt.

$SbFl_3.NaFl$, das Doppeltantimonfluorid der Firma R. Köpp und Co. in Oestrich, mit einem Antimonoxydgehalt von 66%, bildet schöne, in kaltem H_2O llösl. Kryst. Die Lsgn. werden bei beliebiger Verdünnung nicht dissociirt.

$SbFl_3.(NH_4)_2SO_4$, das Antimonsalz von de Haën (D.R.P. Nr. 45224), wird durch Vermischen von Antimonfluorür mit Alkalisulfat und Verdunsten zur Krystallisation erhalten. Es enthält 47% Sb_2O_3, kryst. sehr schön und ist in H_2O llösl. Die Lsg. bleibt klar bei jeder Verdünnung.

Rad und Hauser (D.R.P. Nr. 50281) stellen die Antimonsalze $8SbFl_3.2NH_4Fl$, $8SbFl_3.2NaFl$ und $8SbFl_3.2KFl$ durch Auflösen von Alkaliphosphat und Antimonoxyd in Flusssäure in obigen Mengenverhältnissen und Eindampfen zur Krystallisation dar. Fröhlich (D.R.P. Nr. 53618) gewinnt Sb-Doppelsalze $SbFl_3.RFl$ durch Behandeln eines innigen Gemenges von Antimonerz, Flussspath und Alkalinitrat mit H_2SO_4, Auskochen der erhaltenen Masse und Krystallisation. Hasslacher (D.R.P. Nr. 57615) erhält das Salz $SbFl_3.1\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$ durch Eindampfen und Krystallisation einer Lsg. von basischem Antimonsulfat und der berechneten Menge Ammoniumbifluorid bezw. einer Lsg. von überschüssigem Antimonfluorür und Ammoniumsulfat.

Anwendung. Die Doppelsalze des Antimonfluorürs finden in der Färberei die gleiche Verwendung wie der Brechweinstein. Durch ihre wohldefinirte Form, ihre vollkommene und leichte Löslichkeit in H_2O und die billigere Darstellungsweise scheinen sie berufen zu sein, den theuren Brechweinstein völlig zu ersetzen. Bei ihrer Anwendung sind gläserne und irdene Gefässe ausgeschlossen, man arbeitet am besten in Holzbütten oder auch in kupfernen Gefässen.

Arsenverbindungen.

Realgar, Rauschroth, Rubinschwefel, rothes Arsenglas As_2S_2 findet sich in der Natur, wird aber vielfach im Grossen dargestellt. Man schmilzt S mit As oder Arseniger Säure im richtigen Verhältniss oder Arsenkies mit Schwefelkies zusammen und fängt das sich verflüchtigende Schwefelarsen in Eisenblechkästen, wo es sich verdichtet, auf. In Freiberg gewann man es früher, indem man das Schwefelarsen der H_2SO_4-Fabriken unter Gasdruck zusammenschmolz und das erhaltene Produkt durch Sublimation reinigte.

Das rohe Schwefelarsen, Rothglas, wird geschmolzen, zur Erlangung dunkler Sorten mit S versetzt und nach Entfernung der Unreinigkeiten in luftdicht verschlossene Blechgefässe abgestochen. Der künstlich dargestellte Realgar ist nicht die reine chemische Verbindung As_2S_2, sondern enthält so viel S, dass ein rubinrothes, glasiges Produkt (Rothglas) von muscheligem Bruch entsteht, welches ein orangegelbes Pulver liefert. Er ist unlösl. in H_2O und leicht schmelzbar; an der Luft verbrennt er zu Arseniger Säure und SO_2.

Anwendung. Im Zeugdruck, als Reduktionsmittel des Indigo, bei der Schrotfabrikation, zum Enthaaren von Fellen und zu Signalfeuern (Weissfeuer).

Auripigment, Operment, Rauschgelb As_2S_3 findet sich ebenfalls in der Natur und wird künstlich durch Sublimation eines Gemisches von Arseniger Säure oder Realgar mit S oder einer entsprechenden Mischung von Arsenkies und Schwefelkies dargestellt. Das so erhaltene Produkt ist kein reines Arsentrisulfid, sondern enthält viel Arsenige Säure. Es erscheint so als derbe, orangegelbe, durchsichtige Masse (Gelbglas) im Handel und findet Anwendung als Reduktionsmittel des Indigo, bei den Orientalen zur Darstellung von Rhusma (3 Kalk, 1 Auripigment mit H_2O zu einem Teig angerührt), welches als Enthaarungsmittel dient. Das auf nassem Wege durch Fällen einer salzsauren Lsg. von As_2O_3 mit H_2S, so als Nebenprodukt bei der Reinigung der H_2SO_4, durch Zersetzen von Natriumsulfarseniat mit verd. HCl oder durch Kochen einer salzsauren Lsg. von As_2O_3 mit Natriumthiosulfat dargestellte Produkt ist reines Schwefelarsen. Es findet gleiche Anwendung wie das Hüttenprodukt, ferner als Königsgelb in der Oelmalerei.

Arsenige Säure, Weisser Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl As_2O_3 findet sich in der Natur als Arsenit (Arsenikblüthe) und wird meist als Nebenprodukt beim Rösten As-haltiger Ag-, Cu-, Co-, Ni-, Pb- und Sn-Erze gewonnen. Zuweilen wird metallisches As, Arsenkies (FeS_2. $FeAs_2$) und Arsenikalkies ($FeAs_2$) in den sogen. Gifthütten direkt auf As_2O_3 verarbeitet. Das Rösten der Erze geschieht in Flammöfen mit Gasgenerator, welche mit Koks gefeuert werden, um eine russfreie Flamme zu erzeugen. Die sich entwickelnden Dämpfe von As_2O_3 werden in lange Kanäle (Giftfänge) oder grosse Kammern (Giftkammern) geleitet, in welchen sich das graue Arsenmehl (Giftmehl) absetzt. Da während des Einfüllens der Erze, wie auch beim Wenden des Röstgutes und beim Ziehen der Rückstände Erztheilchen mit fortgerissen werden, wird der Giftkanal zu dieser Zeit geschlossen und die Gase in eine Fehlesse geleitet. Da das Giftmehl stets etwas verunreinigt ist, besonders in dem dem Ofen am nächsten liegenden Theile des Giftkanals, wird es durch Sublimation gereinigt. Dies geschieht in gusseisernen Kesseln *a* von 0,60 m Durchmesser und 0,47 m Tiefe (Fig. 145). Jeder Kessel *a*

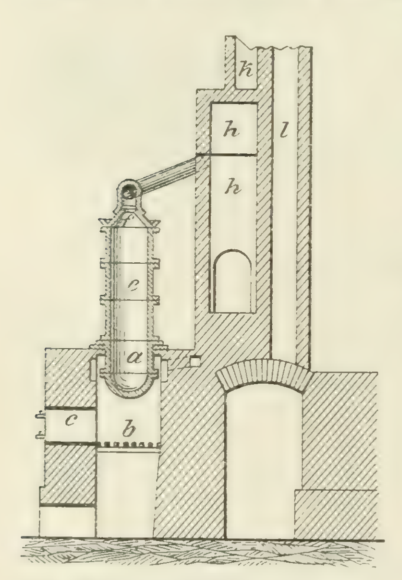


Fig. 145. Apparat zur Sublimation von arseniger Säure.

trägt einen aus mehreren Ringen von gleichem Durchmesser zusammengesetzten, 1,40 m langen Cylinder *e*, dessen Haube *f* mit der Kammer *h* durch ein Rohr in Verbindung steht. *cb* ist die Feuerung, *k* und *l* sind Abzugskanäle. Gewöhnlich stehen mehrere neben einander liegende Kessel mit derselben Kondensationskammer in Verbindung. Das zu raffinirende Giftmehl wird in die Kessel eingetragen (in jeden 150 kg) und sublimirt, nachdem die Feuerung in Gang gesetzt ist, in die eisernen

Cylinder, an deren Wandungen es sich als lockeres weisses Pulver absetzt. Durch eine zweite Sublimation bei höherer T. erhält man es als eine schwach gelbliche, durchsichtige, glasige Masse mit muschligem Bruch (Arsenglas).

Eigenschaften. Arsenige Säure, As_2O_3; MG. 198; mit 75,75 % As, 24,25 % O, ist amorph, farb- und geruchlos, von schwach metallisch-süsslichem Geschmack, sehr giftig. Beim Aufbewahren geht sie allmählich in den krystallin. Zustand über und wird dann undurchsichtig, porzellanartig. SG. der amorphen 3,74, der krystallin. 3,69. Sie ist unlösl. in Alk. und schwer lösl. in H_2O, llösl. in HCl, aus der salzsauren Lsg. kryst. sie in glänzenden Octaëdern unverändert wieder aus. Sie verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, bei 218°, bildet farb- und geruchlose Dämpfe und sublimirt.

Prüfung. Die im Handel erscheinende As_2O_3 ist meist sehr rein. Als Verunreinigung kann Koksasche, etwas S oder Se vorkommen. Erstere bleibt bei der Verflüchtigung zurück, S gibt sich bei vorsichtiger Sublimation in einer bedeckten Porzellanschale, wenn man das Erhitzen beim Auftreten der ersten Dämpfe sofort unterbricht, als röthlicher Anflug zu erkennen, Se kann durch Erhitzen mit KCN-Lsg. entzogen und durch Fällung mit verd. HCl erkannt werden.

Anwendung. In der Kattundruckerei als Beize (Arsen-Glycerin), zur Darstellung von Schweinfurter Grün, Rinmann's Grün und anderer As-Präparate, zur Reinigung des Glases während des Schmelzens, zum Beizen der Haare in der Hutmacherei, Konserviren von Thierbälgen und Imprägniren von Saatgetreide, als Rattengift, früher in grossen Mengen zur Reduktion des Nitrobenzols, in HCl gelöst zum Graubeizen von Messing und Bronze, zum Härten von Fe etc.

Arsensäure H_3AsO_4. Die Darstellung erfolgt durch Kochen von 4 Thln. As_2O_3 mit 3 Thln. HNO_3 (SG. 1,35) und Eindampfen der Lsg. bis zur Trockne. Der Betrieb im Grossen ist nach Schoop folgender: Die Anlage besteht aus den sechs Entwicklern *A*, welche mit fünf Vorlagen *v* verbunden sind (Fig. 146). Aus diesen strömen die Reaktionsgase durch

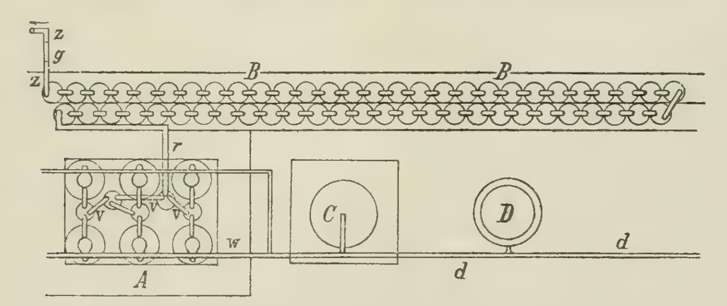


Fig. 146. Apparat zur Darstellung von Arsensäure.

ein Rohr *r* in ein System von ca. 60 Kondensationstöpfen *B* und treten durch das Rohr *z* in den Kamin. Ein Entwickler *A* (Fig. 147) besteht aus einem ca. 300 l fassenden Thongefäss mit drei hydraulisch verschliessbaren Oeffnungen. Die mittlere grosse Oeffnung nimmt den cylindrischen, in seiner unteren Hälfte siebartig durchlochten Thoneinsatz *R* auf; durch *a* wird die HNO_3 (je 180 kg), durch *o* das As_2O_3-Pulver (150 kg) eingetragen; die dritte Oeffnung nimmt das Rohr *n* auf, durch welches die Gase entweichen. Das ganze Thongefäss steht in einem Bottich H mit H_2O, dessen T. durch Zufuhr von Dampf durch Rohr *d* bezw. H_2O durch *w* geregelt werden kann. Die fünf Vorlagen *v*, welche dieselbe

Form der (in Fig. 148) in $^1/_{30}$ nat. Gr. abgebildeten Kondensatoren *B*, aber drei statt zwei Oeffnungen haben, sind mit den Entwicklern derartig verbunden, dass die Dämpfe eines Entwicklers stets zwei bis drei Vorlagen durchstreichen müssen, ehe sie in die Kondensatoren gelangen, um Verluste durch Uebersteigen zu vermeiden. Die Kondensationstöpfe sind mit verd. HNO_3 gefüllt, welche durch *i* eingelassen wird, *x* dient zum Ablassen der Säure. — Die Hauptreaktion in den Entwicklern beginnt bei 65° und erreicht die grösste Heftigkeit bei 70°. Anfangs wird nur wenig As_2O_3 eingetragen, dann durch Einleiten von Dampf das Wasser-

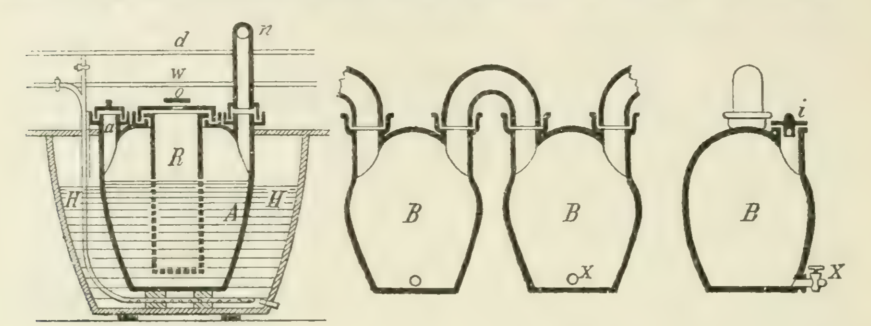


Fig. 147. Entwickler. Fig. 148. Vorlagen.

bad bis gegen 70° erw. und weiter As_2O_3 in kleinen Posten zugegeben. Unter Entwickelung von Stickoxyden findet die Oxydation zu H_3AsO_4 statt. Durch den lose aufliegenden Deckel strömt so viel Luft zu, als zur Oxydation der Stickoxyde erforderlich ist. Zeigt das Glasrohr *g* vor dem Kamin gelbe Färbung, so ist zu wenig Luft vorhanden oder die Entwickelung ist zu stürmisch. Die Reaktionszeit dauert durchschnittlich 60 Stdn. Zuletzt wird stärker erh. und durch Probenehmen das Ende der Reaktion konstatirt. Wenn eine Probe, mit etwas As_2O_3 erh., nur noch eine spurenweise Entwickelung von Salpetrigsäuredämpfen zeigt, ist der Prozess beendigt. Von Wichtigkeit ist ein fortwährendes Ueberwachen der Entwickler, um eine zu stürmische Reaktion zu vermeiden, was durch Zufuhr von H_2O zu reguliren ist. Bei sorgfältig geführtem Betriebe werden ca. 75% der HNO_3 wiedergewonnen. Die Masse wird erkalten gelassen, mittelst Hebern aus den Entwicklern abgezogen und in die Neutralisirpfanne *C* gebracht. Enthält das Gemisch sämmtlicher Entwickler noch freie HNO_3, so wird As_2O_3 hinzugefügt; enthält es überschüssige As_2O_3, dann wird noch HNO_3 zugesetzt und so lange erh., bis die Gasentwickelung aufhört. Die Konzentration der H_3AsO_4 findet in der Eindampfpfanne *D* statt und wird auf 75° gebracht; die syrupförmige Masse wird nach dem Erkalten in Fässer abgezogen.

Eigenschaften. Arsensäure, H_3AsO_4; MG. 142; mit 52,82% As, 2,11% H, 45,07% O bildet farb- und geruchlose, leicht schmelzbare Kryst., schmeckt sauer metallisch und löst sich langsam, aber reichlich in H_2O. Bei Rothglühhitze entsteht As_2O_5 als farb- und geruchlose, amorphe, in H_2O fast unlösl., etwas hygroskopische Masse, die bei höherer T. in As_2O_3 und O zerfällt. H_3AsO_4 ist weniger giftig als As_2O_3, ihre Lsgn. wirken nachtheilig auf die Haut, wogegen man sich durch häufiges Waschen mit Kalkwasser schützt. Sie kommt gewöhnlich nicht als feste Masse, sondern als dicke syrupartige Flüss. in den Handel.

Anwendung. Zur Bereitung des Fuchsins, beim Zeugdruck.

Saures arsensaures Natron NaH_2AsO_4 durch vorsichtiges, andauerndes Erhitzen von 36 Thln. As_2O_3 und 3 Thln. Natronsalpeter oder durch Erhitzen eines Gemenges von trockenem Natriumarseniat und Natronsalpeter erhalten, und

Arsensaures Natron $Na_2HAsO_4 + 12 H_2O$, durch Sättigen der Lsg. des vorigen mit Na_2CO_3 dargestellt, werden zuweilen in Färberei und Zeugdruck als Befestigungsmittel für Beizen angewandt.

Jahresproduktion an Arsenikalien in Deutschland:

1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892
1824	1571	1756	1931	1929	2166	1988	1667 t.

In Grossbritannien wurde Arsenik produzirt: 1886 5027 t.

Wirthschaftliches.

Die Ein- und Ausfuhr der wichtigeren Metallpräparate für Oesterreich-Ungarn betrug in Tonnen:

	1888		1889		1890		1891		1892	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Eisenvitriol . . .	1060	655	716	828	630	639	745	746	1424	416
Eisenbeizen . . .	286	215	280	351	313	177	482	195	385	200
Kupfervitriol . . .	224	807	521	264	1334	54	649	400	749	22
Zinkvitriol	5	3	9	1	22	—	12	—	10	—
Bleiglätte	83	1345	153	1321	187	1103	249	1006	316	1334
Massicot	11	—	16	—	22	—	—	—	—	—
Bleizucker	24	15	50	24	39	6	98	44	104	41
Holzessigs. Blei . .	5	—	5	—	25	—				
Blutlaugensalz . .	11	372	12	414	23	380	11	532	14	638
Chromsaures Kali .	109	117	142	47	153	7	135	1,5	87	14
Chromsaures Natron	206	—	228	6	266	—	194	2,5	147	1
Kaliumpermang. .	8	—	10	—	12	—	12	—	19	—
Natriumpermang. .	3	6	1	1	3	10	—	—	—	—
Zinnpräparate . .	8	9	19	1	17	2	22	2	34	23
Zinnsalz	18	3	8	—	9	4				
Arsen und Arsenverbindungen . . .	251	2	271	12	273	18	321	21	287	4
Quecksilberpräparate (inkl. Zinnober) .	27	25	22	41	23	19	27	48	28	53
Flüss. Kohlensäure .	14	2	4	3	109	5	117	40	134	51

Aus der Tabelle auf der folgenden Seite ergiebt sich, dass bei den meisten Metallpräparaten die Ausfuhr aus dem deutschen Zollgebiet die Einfuhr bei Weitem übertrifft. Ein umgekehrtes Verhältniss zeigt sich nur bei den chromsauren Salzen, Eisenalaun- und Eisenbeizen. Auch Bleiglätte und As_2O_3 wurden in beträchtlicher Menge importirt.

Chromsaures Kali kommt fast ausschliesslich aus Grossbritannien und den Niederlanden.

Einfuhr aus:	1885	1886	1887	1888	1889	1893
Grossbritannien . .	571	853	595	841	948	656 t.
den Niederlanden .	42	109	109	108	149	— t.

Bleiglätte wird viel aus Oesterreich-Ungarn importirt.
Einfuhr aus Oesterreich-Ungarn:

1885	1886	1887	1888	1889
1617	843	1189	823	785 t.

Arsenige Säure kommt besonders aus Grossbritannien. 1893: 251 t.

v. Helmolt.

Ein- und Ausfuhr der wichtigeren Metallpräparate (exkl. Cyanverbindung und Metallfarben) für das deutsche Zollgebiet in Tonnen.

	1885		1886		1887		1888		1889		1890		1891		1892		1893	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Eisenvitriol (inkl. gemischter Vitriol)	697	1818	542	1970	542	2397	494	2196	623	1953	737	1977	499	2074	397	3718	377	3912
Eisenalaun und Eisenbeizen	2048	623	2096	545	2361	432	1780	460	1673	432	1242	456	1357	610	1272	582	1302	542
Kupfervitriol	546	2316	635	2065	545	2136	374	2262	644	3020	953	4308	1105	1368	432	2144	435	2182
Zinkvitriol	3	347	6	333	21	379	10	291	136	348	618	320	125	332	117	310	159	325
Bleiglätte (Silber- u. Goldglätte)	—	—	1009	2142	1322	2225	1055	2117	925	2135	784	2073	833	1888	1085	2251	—	—
Bleizucker und -essig	130	1331	180	1317	233	1397	158	1388	104	1765	58	1504	47	1386	65	1402	—	—
Chromsaures Kali	863	235	1303	159	1097	107	1365	132	1241	237	1539	265	1759	266	796	142	734	209
Chromsaures Natron	—	—	—	—		—	357	128	823	345	757	476	693	499	173	686	—	—
Chromalaun	51	309	27	694	26	257	7	279	5	545	3	659	1	738	7	594	—	—
Manganverbindungen	3	143	18	190	28	177	30	205	8	179	6	245	12	263	3	425	6	457
Zinnverbindungen	175	316	132	364	131	393	76	485	59	284	51	283	141	249	98	189	121	258
Antimonverbindungen	4	158	8	208	12	240	23	274	80	338	144	440	102	405	76	419	—	—
Arsenige Säure	789	466	825	426	304	515	415	511	485	647	391	862	153	574	363	704	325	741
Uebrige Arsenverbindungen	22	253	30	146	11	124	9	173	36	185	18	261	19	268	19	258	—	—
Goldverbindungen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	—	6	—	7

Kalk und Kalkbrennen.

Vorkommen. Kohlensaurer Kalk, $CaCO_3$, findet sich neben Calciumphosphat in den Knochen der Wirbelthiere, er bildet den Hauptbestandtheil der Schalen der Muschelthiere, Austern, Strahlthiere, der Korallen und ist in grosser Menge in den Kalkpflanzen enthalten. Am verbreitetsten ist es im Mineralreiche: krystallisirt als Kalkspath, isländischer Doppelspath, Aragonit; krystallinisch als Marmor, körniger Kalk, Urkalk; krystallinisch bis dicht als Kalkstein, Muschelkalk, Jurakalk, Zechstein, Süsswasserkalk, Kalksinter, Tropfstein (Stalagmiten und Stalaktiten), erdig als Mergel und Bergkalk.

Eigenschaften. Kohlensaurer Kalk, $CaCO_3$; MG. 100; mit 56 % CaO und 44 % CO_2; SG. des natürlichen $CaCO_3$ 2,93, des künstlichen in amorphem, flockigem Zustande 2,72; ist in reinem H_2O so gut wie unlösl., ebenso in Flüss., die freies Kali oder Natron enthalten, dagegen löst er sich unter Bildung von Bikarbonat in CO_2-haltigem H_2O. Von CO_2 gelöstes $CaCO_3$ findet sich als doppeltkohlensaurer Kalk im Quell- und Brunnenwasser, aus welchem sich unter Abgabe der Hälfte der CO_2 des Bikarbonats beim Verdunsten unlösl. gewordenes normales Karbonat wieder abscheidet. Die Tropfsteine (Stalagmiten und Stalaktiten) der unterirdischen Höhlen (Baumannshöhle und Bielshöhle im Harz) und der Kalksinter sind auf diese Weise als krystallinisch-faserige Ausscheidungen entstanden, ebenso der Kalktuff und die Sprudelsteine (Karlsbad) als kalkige Inkrustationen.

An der Luft erh., verliert $CaCO_3$ die CO_2 und unter einer Gewichtsabnahme von 44 % bleibt CaO zurück; derselbe ist porös und von 10 bis 15 % kleinerem Vol. als $CaCO_3$. Das Entweichen der CO_2 wird durch Wasserdampf oder durch einen Luft- oder Gasstrom, welcher die CO_2 mit wegführt, unterstützt. Im verschlossenen Porzellanrohr erh. (Hale, sodann G. Rose und Siemens, Ch. C. **1863**. 695), schmilzt $CaCO_3$ unzersetzt und erstarrt krystallinisch; wahrscheinlich ist Marmor unter Druck geschmolzenes $CaCO_3$.

Die zum Kalkbrennen erforderliche T. bestimmte H. le Chatelier; im luftleeren Raume bleibt die Entwickelung von CO_2 bei 610° und 46 mm Druck stehen, die Dissociationsspannung beträgt bei

625	740	810	812	865° C.
56	255	678	763	1333 mm

Obgleich bei 812° die Entwickelung von CO_2 dem Atmosphärendruck gleichkommt, so ist zu völliger Austreibung der CO_2 bei schnellerem Erhitzen eine T. von 925° erforderlich. In reiner CO_2 erh., nimmt CaO dieselbe entsprechend der Dissociationsspannung auf. 1 kg $CaCO_3$ bedarf zur Zerlegung in CaO und CO_2 einer Wärmezufuhr von 425 Cal., 100 kg mithin $\frac{100 \cdot 425}{8080} = 5{,}260$ kg Kohle als Brennmaterial. Am vollkommensten wird diese Forderung beim Kalkbrennen im Hoffmann'schen Ringofen erreicht, welcher zum Brennen von 100 kg $CaCO_3$ 11 bis 11,5 kg Steinkohle erfordert, d. h. das Doppelte der theoretisch berechneten Menge. Fast gleich kommt demselben an Brennmaterialverbrauch der Dietzsch'sche Etagenofen. Bei periodischen Oefen wird meist das Drei- bis Vierfache verbraucht.

Verwendung. Technisch werden von diesen Gesteinen in unverändertem Zustand verwendet: der Marmor in der Bildnerei und Baukunst (berühmt sind seit der Blüthe Griechenlands und Roms die Brüche von Carrara, Paros und Pentelikon), in der Keramik zur Herstellung von Glasuren und Farben und in den Fabriken künstlicher Mineralwässer zur Erzeugung der CO_2; der Doppelspath zur Anfertigung gewisser optischer Apparate; der Kalkspath zum Ausbringen der Metalle, in der Glas- und Sodafabrikation, zum Brennen von Kalk, zur Darstellung von Portlandcement, als Baumaterial und als Strassenpflaster; der lithographische Stein, ein gelblich gefärbter, schiefriger Kalkstein, zum Steindruck. und die Kreide, welche im nördlichen Deutschland (Insel Rügen), Dänemark und England in mächtigen Ablagerungen auftritt, als Schreibstift, zur Glasfabrikation. in der Thonwaarenindustrie und in der Cementfabrikation an Stelle von Marmor oder Kalkspath.

Kalkbrennen. Der ausgedehnten Verwendung des Aetzkalks entsprechend, wird seine Herstellung seit Alters in grossem Maassstabe betrieben.

Zusammensetzung von Kalksteinen.

	a	b	c	d
Kohlensaurer Kalk	89,41 %	97,00 %	97,05 %	98,49 %
Kohlensaure Magnesia	0,95	—	1,41	0,41
Phosphorsaurer Kalk	0,14	—	—	—
Eisenoxyd	0,53	} 2,00	1,40	0.12
Thonerde	1,20			
Kieselsäure (löslich)	0,19	1,00	0,22	—
Unlöslicher Rückstand	2,12	—	—	—
Bitumen	5,10	—	—	—
Wasser	0,17	—	—	—
	99,81 %	100,00 %	100,08 %	100,02 %

a Fester Kalkstein von Dworec bei Prag (Türrschmiedt, Notizblatt 1872. 8. 203); b Urkalk von Cimelitz; c Uebergangskalk von Zditz, analysirt von C. Balling (Notizblatt 1871. 7. 357); d Marmor, analysirt von Seger (Thonind.-Ztg. **1886**. „Normalkegel").

Man unterscheidet beim Kalkbrennen im Allgemeinen: 1. Feldbrand; 2. Ofenbrand mit unterbrochenem Betriebe; 3. Ofenbrand mit ununterbrochenem Betriebe, bei welchem der gebrannte Kalk unten abgezogen, der rohe Kalkstein oben aufgegeben wird; eine besondere Art des Ofenbrandes mit ununterbrochenem Betriebe ist 4. der Ringofenbrand. Das Kalkbrennen in Meilern und Feldöfen findet nur noch vereinzelt statt, sehr häufig sind die Kalköfen in den Abhang des Steinbruches hinein gebaut.

a) Die Oefen mit unterbrochenem Brande. Ein derartiger Ofen mit periodischem Betrieb ist der Harzer Flammofen (Fig. 149). Derselbe besteht aus einem eiförmigen Schacht *S* (in älteren Konstruktionen ist derselbe im Durchschnitt cylindrisch), welcher seitlich in der Höhe der Ofensohle mit einem Heizloch *H* versehen ist und von oben her beschickt wird, nachdem man auf dem Herd ein nach der Heizöffnung zu offenes, als Feuerraum dienendes Gewölbe aus grösseren Kalksteinen aufgeführt hat. Beim weiteren Beschicken des Ofens ist darauf zu achten, dass die kleinen Kalkstücke in die Mitte geschüttet werden und dass möglichst gleiche Zwischenräume zwischen den Steinen ent-

stehen, so dass das Feuer sich gleichmässig durch den ganzen Ofen vertheilen kann. Oben deckt man den Ofen mit Platten ab. Durch das Heizloch werden Reiser und Späne eingebracht und ein langsames Schwelfeuer entzündet. Da die Ofenmauern und die Kalksteine zu Anfang kalt sind, so ist der Zug gering und die Verbrennung unvollkommen. Das in dem Brennmaterial enthaltene und bei der Verbrennung entstehende Wasser verdichtet sich auf den Steinen, sie beschlagen mit Russ; aus der Gicht entweichen zuerst dichte, weisse Nebel, dann dicker, schwarzer Rauch. Durch das langsame Anwärmen des Einsatzes wird das Zerbersten der Kalksteine und das Einstürzen

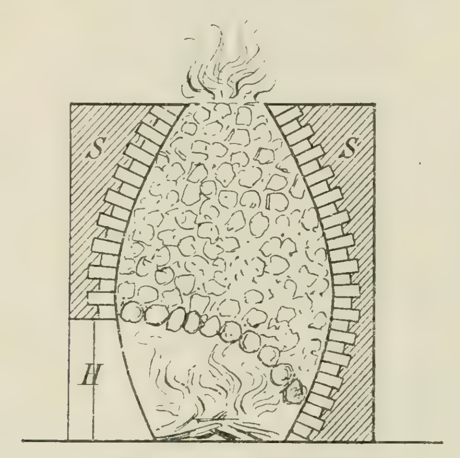


Fig. 149. Harzer Flammofen.

der ganzen Masse verhindert. Allmählich verstärkt sich der Zug, die T. steigt, der Rauch vermindert sich in Folge vollständigerer Verbrennung, der Russ brennt von den Steinen, sie werden hellfarbig und die aus der Gicht herausschlagenden Flammen werden immer rauchfreier. Endlich erscheint der Kalk als eine weissglühende, schwammige Masse. Jetzt ist der Prozess beendet, man lässt den Ofen erkalten und kann ihn nach etwa 12 Stunden entleeren. — Der Brenneffekt ist in diesen Oefen kein ökonomischer; eine bessere Ausnutzung des Brennmaterials wird in den mit einem Rost versehenen Oefen erzielt. Auch bieten diese den Vortheil, dass man nicht allein Holz, sondern auch Braunkohlen, Torf und Steinkohlen zum Heizen anwenden kann. Ein solcher mit einem Gewölbe überspannter Ofen ist in Fig. 150 abgebildet. Der zum Kalkbrennen dienende untere Theil des Ofens misst auf der Sohle 4 m im Durchmesser, unter dem Gewölbe 3 bis 3,3 m bei einer Höhe von 4 m. Die vier Feuerungen *f, f, f, f* sind mit Rosten versehen. *E* ist die Einfahrt für den ungebrannten Kalkstein, *A* die während des Brandes vermauerte Ausfahrtöffnung. Beim Beschicken des Ofens wird senkrecht auf die Mitte der Sohle ein Stück Holz gestellt, welches allmählich verbrennt und den Feuergasen eine Gasse in die Mitte des Ofens bildet. *O* bildet den Zugang für den oberen Theil des Ofens, von hier aus kann man das Austreten der Flamme aus den einzelnen Löchern im Gewölbe beobachten und durch Oeffnen

und Schliessen derselben den Brand reguliren. Als Brennmaterial wird für diesen Ofen Steinkohle oder Braunkohle, den lokalen Verhältnissen entsprechend, verwendet.

Wirthschaftliches. In Velpe werden zu 100 Tonnen = 400 Berliner Scheffel Kalk 150 bis 160 Scheffel Ibbenbührener Steinkohlen bei einer Brenndauer

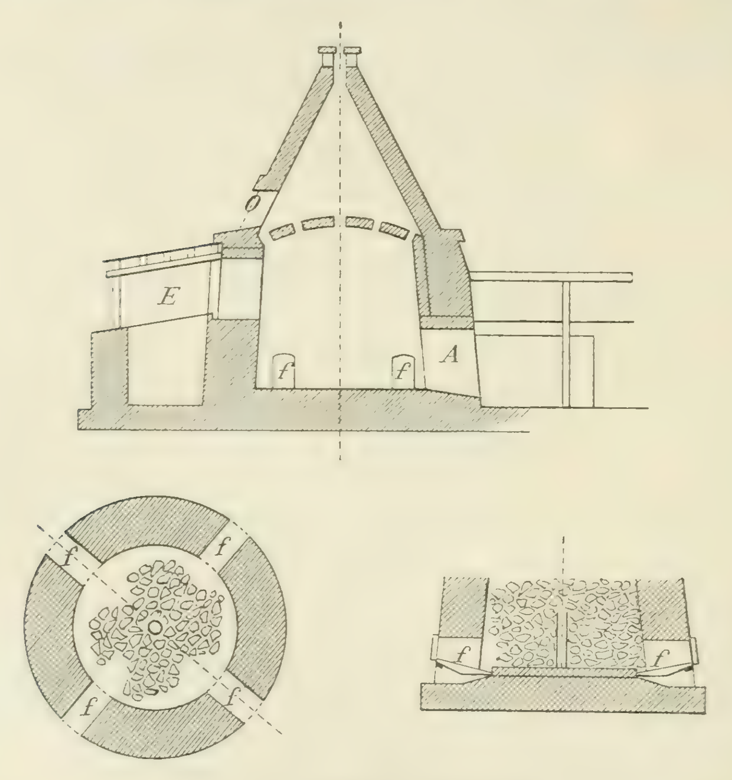


Fig. 150. Kalkofen mit Rostfeuerung.

von 72 Stunden gebraucht. (Heusinger v. Waldegg, Die Kalk- und Cementbrennerei. 1892. S. 44.)

Wesentlich verschieden von den vorstehenden Oefen ist folgende Bauart (Fig. 151). Der Schacht ist trichter- oder halbeiförmig rund und wird in abwechselnden Lagen mit Heizmaterial (Kohle, Koks) und Kalksteinen in der Weise gefüllt, dass bei gleich starken Lagen Kohle die Kalksteinschichten nach oben stärker werden. Da nämlich den oberen Schichten die von den unteren entwickelte Wärme zu Gute kommt, die Wärmezufuhr also eine verhältnissmässig höhere ist, so ist zum Garbrennen derselben weniger Brennmaterial erforderlich. Der gargebrannte Kalk wird seitlich unten von A aus abgezogen. Dieser Ofen kann auch kontinuirlich betrieben werden, indem der gargebrannte untere Kalk von Zeit zu Zeit abgezogen wird und in demselben Maasse oben abwechselnd Kohle und Kalksteine nachgeschüttet werden. Je steiler die inneren Wandflächen ansteigen, desto gleichmässiger gar wird der

Kalk. Das Abziehen des gebrannten Kalkes und das Nachfüllen von neuen Schichten geschieht alle 6 oder 12 Stunden. Diese Oefen sind in England vielfach in Gebrauch, sie haben dort einen schmalen kegelförmigen Schacht; sie sind in der Anlage einfach und billiger als die nachfolgend beschriebenen Oefen mit grosser Flamme.

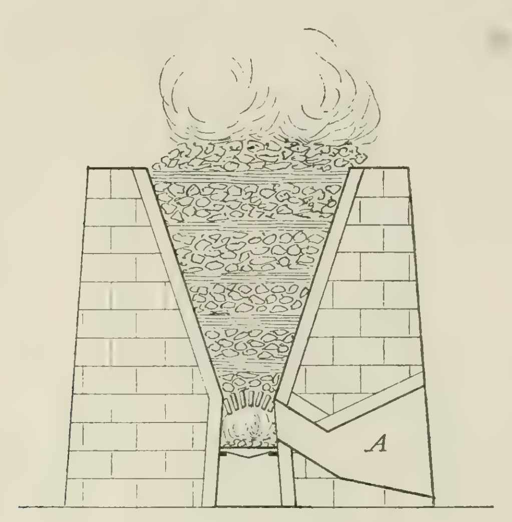


Fig. 151. Trichter- oder Flaschenofen.

b) Oefen mit ununterbrochenem Brande. Selbstverständlich wird durch einen kontinuirlichen Betrieb an Brennmaterial bedeutend gespart, denn erstens braucht das Mauerwerk wie bei periodischen Bränden nicht immer wieder von Neuem erhitzt zu werden, und zweitens kann man, sobald der Ofen nach dem Anheizen in die gehörige Glut gekommen ist, die Menge des Brennstoffs im Verhältniss zu derjenigen des Kalksteines erheblich vermindern.

Ein anderer Ofen (nach Rumford'schem System) (Thonind.-Ztg. 1877. **1.** 247; Heusinger v. Waldegg, Die Kalk- u. Cementbrennerei, Leipzig **1892.** 60) für kontinuirlichen Betrieb, wie er vielfach in Anwendung ist, ist derartig gebaut, dass der Kalkstein mit dem Brennmaterial nicht in direkte Berührung kommt. Etwa 2,2 m über der Sohle (Fig. 152) des Schachtes *S* befinden sich die Feuerungen, die durch die Füchse *f* in den Schacht einmünden und nach deren Anzahl man drei-, vier-, fünfschürige Oefen unterscheidet. Der Schacht ist von einer doppelten Mauer umgeben, deren inneres Futter *m* aus feuerfesten Chamottesteinen besteht, während die äussere Ringmauer *r* aus gewöhnlichen Ziegeln hergestellt ist; der zwischen beiden Ringen befindliche leere Raum ist durch Sand, Asche o. dergl. ausgefüllt, damit durch etwa entstandene Risse das Eintreten von kalter Luft verhindert wird. Der Schacht besteht aus zwei abgestumpften Kegeln, welche mit der Basis auf einander stehen. Unterhalb des Rostes der Feuerungen befindet sich der Aschenfall *a*, aus welchem die Asche je nach Bedürfniss in die grössere Kammer *K* gezogen wird. Ueber den Zugöffnungen *Z* steigt ein Kanal *H* senkrecht in die Höhe mit einer Ein-

mündung in die Etage *E*; derselbe hat den Zweck, die Hitze nach oben abzusaugen. Der in der Skizze dargestellte Ofen ist ungefähr 11,9 m von der Gicht bis zu den Feuerungen, und von dort bis zur Sohle 2,2 m, also im Ganzen 14,1 m tief. An der Gicht und an der Sohle ist er 1,9 bis 2,1 m weit, an der weitesten Stelle misst er 2,5 m. Bis auf 10 m Höhe hat er ein Futter aus Chamottesteinen. Beim Inbetriebsetzen des Ofens wird der untere Theil des Schachtes mit Holz

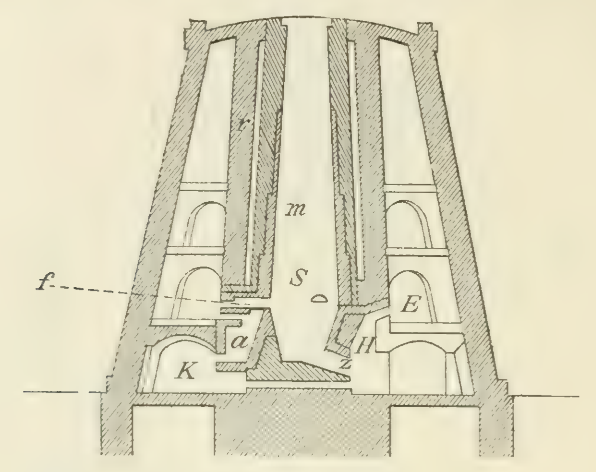


Fig. 152. Rumford-Ofen.

angefüllt und auf dieses eine Lage Kalksteine gebracht. Das Holz wird entzündet und die Ringmauern des Ofens erwärmen sich so weit, dass die seitlichen Feuerungen hinreichend ziehen. Man füllt von oben Kalksteine nach und feuert mit den seitlichen Feuerungen (mit Torf oder Kohle) weiter. Der Ofen bleibt so lange in Betrieb, als er Stand hält.

Wirthschaftliches. Der gar gebrannte Kalk wird alle zwölf Stunden gezogen. Die Produktion beträgt in Rüdersdorf für einen vierschürigen Ofen täglich 11 000 kg, für einen fünfschürigen etwa 13 000 kg Stückkalk. Der fünfschürige Ofen gebraucht mehr Brennmaterial als der vierschürige, der dasselbe Quantum Kalk liefert. Seit 1871 sind auf dem sogen. Tiefbaufelde 18 Oefen nach Rumford'schem System gebaut.

Von den anderen kontinuirlichen Oefen sind ausser dem Dietzsch-schen Etagenofen (Thonind.-Ztg. 1883. **7.** 399) zum Brennen von Kalk oder Cement (vergl. Cement) noch eine andere, in England vielfach bekannte, gleichfalls von Rumford herrührende Konstruktion (Ofen mit umgebogener Flamme) (Heusinger v. Waldegg, Die Kalk- und Cementbrennerei **1892.** 69) und der Schacht-Ofen von Kawalewsky und du Pasquier mit Vorwärmer (D. 1889. **273.** 443) erwähnenswerth. Die zu brennenden Kalksteine werden ähnlich wie beim Dietzsch'schen Ofen durch langsames Vorschieben zu dem Brennraum erwärmt, indem die abziehenden Gase, welche durch geeignete Schiebevorrichtungen, ehe sie in den Kamin gelangen, zu einer zweiten Abtheilung geführt werden, über sie hinwegstreichen.

Hoffmann'sche Ringöfen, welche neuerdings häufig zum Brennen von Kalk benutzt werden, bieten nach Mittheilungen von R. Dittmar auf dem Kalkwerk Marienhütte bei Wesenberg in Esthland (Heusinger v. Waldegg l. c. **1892.** 107) namentlich bei Herstellung grosser Quantitäten von gebranntem Kalk wesentliche Vortheile (vor allen Dingen eine von anderen Ofensystmen nicht erreichte Brennmaterialersparniss, vergl. oben). Nur muss man das Durchstreichen der zum Vorwärmen dienenden Luft durch den fertig gebrannten Kalk thunlichst vermeiden, damit der Kalk keine CO_2 aufnimmt. Man erreicht den Abschluss der fertig gebrannten Waare durch Einschalten von Schiebern. Die Tagesproduktion ist eine etwa zehnmal so grosse wie beim Rüdersdorfer Ofen.

Auch Oefen mit Gasfeuerung sind gegenwärtig (so z. B. in Rüdersdorf, Hartmannsdorf in Bayern) in den verschiedensten Ausführungen in Aufnahme gekommen, und zwar Anfang der sechziger Jahre zuerst durch Steinmann in Dresden (Heusinger v. Waldegg l. c. 78). Die Gasöfen liefern bei Brennmaterialersparniss vor allen Dingen sehr reinen Aetzkalk.

Der Steinmann'sche Gasofen, welcher besonders auch in Zuckerfabriken eine weitverbreitete Aufnahme gefunden hat, besteht im Wesentlichen aus dem Schacht, den Generatoren und den Gaszuleitungskanälen. Bei Verwendung böhmischer Kohlen berechnet sich der Brennmaterialienverbrauch für fertigen Kalk auf 33 bis 35 %. Erwähnt seien von ähnlichen Konstruktionen ferner der von O. Fahnejelm in Stockholm und der 1875 in Rüdersdorf durch Berginspektor Gerhardt mit Gasfeuerung erbaute Kalkofen (Thonind.-Ztg. **1877.** Nr. 31). Der Gerhardt'sche Ofen gestattete in Rüdersdorf (Heusinger v. Waldegg l. c. 83) eine um die Hälfte längere Kampagne als der Rumford-Ofen bei einer Braunkohlenersparniss von 10 bis 12 Pf. für 100 kg Stückkalk.

Die Gasöfen mit Zuführung erhitzter Luft sind zu hoher Vollkommenheit von Friedr. Siemens (Heusinger v. Waldegg l. c. **1892.** 90) entwickelt. Seine Regenerativ-Zwillingsschachtöfen ermöglichen eine bedeutende Ersparniss an Brennmaterial durch vollkommenere Verbrennung und ausgiebige Wiedernutzbarmachung der abziehenden Gase. Da das Fabrikat mit der Asche des Brennmaterials nicht in Berührung kommt und mit absteigender Heizflamme gebrannt wird, so ist es von grosser Reinheit und Gleichmässigkeit.

Wirthschaftliches. In Dornap an der Bergisch-Märkischen Eisenbahn, wo neben kontinuirlich betriebenen Trichteröfen (Fig. 151) ein Ringofen im Betrieb ist und ein sehr fester und dichter, aber auch sehr ergiebiger Kalkstein zum Brennen verwendet wird, stellten sich nach Angaben von Mayenberg (Notizblatt 1870. **6.** 211; 1871. **7.** 127) die Betriebskosten wie folgt:

Es wurden gebrannt im:

Ringofen	Trichterofen
2397,5 Waggon Kalk à 100 Ctr.	2066 Waggon Kalk
mit 292,5 Waggon Kohlen	mit 348,88 Waggon Kohlen
für 9890,06 Mk. Löhne	für 5057,50 Mk. Löhne.
Sie ergaben an gebranntem Kalk:	
1120 Waggon	918,5 Waggon

Davon erforderten 100 Ctr. gebrannten Kalkes:

25,98 Ctr. Kohlen besserer Qualität:	38 Ctr. Kohlen geringerer Qualität;
8,82 Mk. Löhne bei Anwendung von	5.52 Mk. Löhne bei Anwendung von
214 Ctr. Kalksteinen ;	225 Ctr. Kalksteinen

wobei der Ringofen fast keine Kalkasche, der Trichterofen dagegen einen grossen Verlust an Kalkasche brachte.

Es kostete somit ein Waggon Kalk:

an Kohlen	15,76 Mk.	an Kohlen	15,90 Mk.
„ Löhnen	8,20 „	„ Löhnen	5,50 „
„ Steinen	12,86 „	„ Steinen	13,50 „
Summa .	36,82 Mk.	Summa .	34,90 Mk.

Verkauft wurde der Waggon Ringofenkalk um 3,36 Mk. theurer als der Trichterofenkalk; Kalkasche, wenn überhaupt verkäuflich, kostet ein Viertel des Preises von Trichterofenkalk.

Der Ringofenkalk ist leichter und ergiebiger als der Trichterofenkalk, jener erlaubt 100 Scheffel, dieser 90 pro Waggon zu verladen, jener gab 24 bis 25 Kubikfuss pro Tonne gelöscht, dieser nur 17 bis 18. Der Ringofenkalk hält die Konkurrenz somit auf ganz erheblich grössere Entfernungen aus als der Trichterofenkalk, und man kann mit dem ersteren ungefähr den achten Theil gelöschten Kalk aus dem Rohmaterial mehr erzielen als mit letzterem.

Mit den Ringöfen fast gleich stellen sich die Dietzsch'schen Oefen im Brennmaterialverbrauch, nämlich bei hochthonigen Kalken auf 13 bis 15 %, bei Kalken mit 98 oder 99 % Karbonat auf 22 bis 23 % Brennmaterial bei Anwendung von Steinkohlen. Gegenüber anderen Schachtöfen ist dies eine Ersparniss der Hälfte bis zu zwei Dritteln des Brennstoffs (nach Thonind.-Ztg. 1893. **17**. 1201).

Das zum Kalkbrennen verwendete Rohmaterial muss von Gangart möglichst frei sein. Je weniger MgO-haltig dasselbe ist, ein desto fetterer Brei von Calciumhydrat bildet sich beim Löschen mit Wasser. Je mehr sich der Kalkstein in seiner Zusammensetzung dem Dolomit ($CaCO_3 + MgCO_3$) nähert, einen desto kürzeren Kalkbrei liefert er: bei einem Gehalt von 10 % MgO ist das Magerwerden sehr deutlich wahrzunehmen; bei 25 % MgO-Gehalt ist der Kalk schon unbrauchbar. Enthält der Kalkstein grössere Mengen von Thon und Sand, so sintert er leicht bei zu hoch gesteigerter Hitze in Folge Bildung leichtschmelzbarer Thonerdekalksilikate. Auch die Flugasche kann bei Anwendung aschenreicher Brennstoffe, wenn sie mit dem Brenngut in Berührung kommt, durch ihren Gehalt an Kieselsäure und erdigen Bestandtheilen zur Versinterung des Kalkes beitragen. Das Sintern des Kalkes nennt man Todtbrennen; gesinterter Kalk löscht sich schwer oder gar nicht mehr in Wasser. Das Todtbrennen des Kalkes wird auch durch zu kurze und zu schnell gesteigerte Hitze herbeigeführt, indem sich halbgebrannter Kalk bildet, welcher einen Theil der CO_2 zurückhält. Je reineres $CaCO_3$ der Kalkstein ist, desto weniger hat man das Todtbrennen zu befürchten. Fe_2O_3 färbt den Kalk gelblich und macht ihn als Anstreichfarbe werthlos.

Eigenschaften. Gebrannter Kalk (Calciumoxyd, Aetzkalk) CaO; MG. 56, ist in der Regel durch Eisengehalt gelblich. Da der kohlensaure Kalk beim Brennen über 40 %, an Volumen aber nur 10 bis 15 % verliert, so ist der gebrannte Kalk leichter (SG. 2,3) als kohlensaurer Kalk, er hält sich an trockener Luft unverändert, zieht aber in feuchter Luft begierig H_2O an, mit welchem er sich zu Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$ verbindet.

Anwendung. Gebrannter Kalk dient zu feuerfesten Tiegeln, in welchen Pt geschmolzen wird, als schlackenbildender Zuschlag beim Ausbringen von Metallen, als Zusatz zum Glassatz, bei der Verarbeitung des Kryoliths, zum Austrocknen von geschlossenen Räumen und zum Entwässern von Flüssigkeiten, mit welchen er sich chemisch verbindet. Vor der grösseren Verbreitung des elektrischen Lichtes fand der Aetzkalk in Folge seiner Fähigkeit, im Knallgasgebläse in Weissglut versetzt, ausserordentlich intensiv zu leuchten (Drummondsches Kalklicht), vielfach Anwendung als weithin sichtbares Signallicht.

Löschen des Kalkes. Beim Uebergiessen von gebranntem Kalk mit Wasser entsteht Calciumhydroxyd (Kalkhydrat, gelöschter Kalk), ein zartes,

weisses Pulver von ungefähr dreimal so grossem Vol. als die angewendete Menge CaO. Der Kalk zerfällt beim Löschen unter Auftreten eines eigenthümlichen laugenartigen Geruches und bedeutender Wärmeentwickelung. Beim Löschen des Kalkes ist es von Wichtigkeit, eine möglichst feine Vertheilung des $Ca(OH)_2$ und dadurch vollständige Zersetzung des CaO herbeizuführen. Mit wenig Wasser angemacht, zerfällt der Kalk zu einem feinen, sandigen Pulver, wobei sich das Vol. wenig vergrössert. Ein solches $Ca(OH)_2$ gibt mit mehr Wasser einen kurzen Brei. Wird der Aetzkalk dagegen mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser übergossen, so dass dasselbe einige Centimeter darüber steht, so wächst oder gedeiht er gut. Man krückt ihn dabei fleissig durch und setzt ihm zum Ablassen in die Grube (Einsumpfen) noch etwa das gleiche Quantum Wasser zu. Die Kalkgrube ist ein tiefes, etwa mannshohes, in die Erde gegrabenes Loch, dessen Wände das überschüssige Wasser vermöge ihrer Porosität schnell durchsickern lassen. Während des Lagerns in der Grube wird der Kalk noch speckiger in Folge vollkommenerer Zersetzung des Aetzkalkes, dann aber bietet es den wesentlichen Vortheil, dass das von dem Boden eingesaugte Wasser die in den Kalksteinen enthaltenen Alkalien und lösl. Salze, welche leicht zum Auswittern des Mörtels (Mauerfrass) Veranlassung geben können, auslaugt. Durch Abdecken der Grube mit Brettern und Erde hält man die Bildung von Karbonat lange Zeit fern. Eine besondere Art des Kalklöschens ist das sog. Trockenlöschen. Der aufgehäufte Aetzkalk wird mit Sand bedeckt, so dass nirgends Luft hinzukann, und der Sand mit Wasser benetzt.

Eigenschaften. Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, MG. 74, SG. 2,078, gibt H_2O erst über 300° ab; in H_2O ist es wlösl., in heissem weniger als in kaltem. 778 Thle. H_2O lösen bei 15° 1 Thl. Aetzkalk; diese Lsg. nennt man Kalkwasser. Sie reagirt stark alkalisch und wird gewöhnlich durch Filtriren von Kalkmilch (in Wasser suspendirtes fein vertheiltes Hydrat) bereitet. CO_2 scheidet aus dem Kalkwasser Karbonat ab; in Folge des Gehaltes der Atm. an CO_2 überzieht es sich beim Stehen an der Luft mit einer feinen krystallinischen Schicht von $CaCO_3$. Ebenso nimmt $Ca(OH)_2$ aus der Luft begierig CO_2 auf, weshalb man ihn beim Aufbewahren in den Gruben vor Luftzutritt schützt. Die Umwandlung von CaO an der Luft in $CaCO_3$ beruht darauf, dass die Feuchtigkeit der Luft es zunächst in $Ca(OH)_2$ verwandelt, welches die CO_2 gegen H_2O eintauscht.

Anwendung. Die Anwendung des gelöschten Kalkes in der Technik ist eine sehr mannigfaltige. Die grösste Menge dient zur Bereitung von Mörtel. Der Aetzkalk ist eine starke Base; er zersetzt die Karbonate der Alkalien, dient in Folge dessen zur Gewinnung von Aetzkali und Aetznatron, er fällt MgO aus den Mutterlaugen der Salinen und findet zur Herstellung von NH_3 aus Salmiak und in den Ammoniak-Sodafabriken zur NH_3-Regeneration Anwendung. Mit Cl bildet er Chlorkalk, mit Säuren die Kalksalze, in der Leuchtgasfabrikation dient er zum Reinigen des Gases von CO_2 und zur Absorption des H_2S, in den Sodafabriken zum Entschwefeln der Rohlaugen, ferner wird er zur Gewinnung des Zuckers aus dem Rübensaft, zur Verarbeitung der Melasse, in der Kerzenfabrikation zum Verseifen der Fette, in der Gerberei zum Enthaaren der Häute, in der Bleicherei zur Bearbeitung der Baumwolle, in der Färberei zur Darstellung der Indigküpen, zum Einkalken des Getreides, als Desinfektionsmittel, zum Reinigen des Dampfkesselspeisewassers, zum Verarbeiten von Kryolith auf Alaun und schwefelsaure Thonerde, in der Düngerfabrikation u. a. m. verwendet.

Der Aetzkalk ist ein vermöge des ausgedehnten Vorkommens von $CaCO_3$ im Mineralreiche allerorts wohlfeil zu beschaffendes Produkt, dessen Herstellung nicht von besonderen wirthschaftlichen Beziehungen oder von lokalen Verhältnissen abhängig ist und in allen dem Verkehr erschlossenen Gegenden fabrikmässig erfolgt.

Der Verkehr mit natürlichem $CaCO_3$ mit Ausnahme der Kreide, gebranntem und gelöschtem Kalk und Mörtel betrug für Deutschland in Hektokilogramm (= 100 kg) (e Einfuhr, a Ausfuhr) (Thonind.-Ztg. 1892. **16.** 182; 1893. **17.** 122):

	1889	1890	1891	1892
e)	1 902 037	1 736 111	1 640 289	1 744 834
a)	671 606	714 847	603 830	626 321

2. mit Kreide, weiss, roh, auch gemahlen:

	1889	1890	1891	1892
e)	162 588	152 190	111 280	166 452
a)	50 740	29 474	42 093	19 889

Mörtel.

Bindemittel, welche zum Aneinanderfügen und -Haften der Bausteine und zum Dichten und Verputzen des Mauerwerks dienen, nennt man Mörtel oder Mauerspeise. Man unterscheidet:

1. Bindemittel, welche an der Luft erhärten — Luftmörtel (Kalk und Gyps);

2. Bindemittel, welche an der Luft und unter Wasser erhärten und beständig sind — Wasser- oder hydraulische Mörtel (Cemente).

Mörtel verwendeten schon die Völker der alten Welt zu ihren Bauten. Die ersten Nachrichten darüber, dass die alten Römer Luft- und Wassermörtel kannten, bringt Vitruv (Notizbl. 1869. 5. 427).

a) Kalkmörtel.

Der gelöschte Kalk trocknet ohne fremde Beimengungen an der Luft unter starken Schwindungserscheinungen, Abgabe von Hydratwasser und Aufnahme von CO_2 zu einer vielfach zerklüfteten, bröckeligen Masse ein. Substanzen, welche, ohne zunächst auf das $Ca(OH)_2$ chemisch einzuwirken, eine grosse Oberfläche bieten, z. B. Sand, unterstützen, dem gelöschten Kalk beigemengt, seine Ueberführung in Karbonat und zugleich seine Fähigkeit zu erhärten. Dadurch, dass der Sand den Kalk beim Trocknen porös erhält, vermittelt er den Eintritt der atmosphärischen Luft, verringert die Schwindung und hindert das Zerreissen des Gemenges. Man verwendet vorzugsweise scharfkantigen, groben Sand (Grand), dessen Körner zwischen 3 und 1,5 mm Maschenweite liegen; feinkörniger Sand erschwert das Erhärten. Der Sand muss von Thon und Humustheilen frei sein; in der Praxis ermittelt man dies durch Zusammendrücken und Kneten einer handlichen Menge, wobei der Sand die Finger nicht beschmutzen darf. Je nachdem der gelöschte Kalk fett oder mager ist, nimmt man die fünf- bis dreifache Menge Sand.

In der Regel genügen auf 1 Thl. steifen Kalkbrei 3 bis 4 Thle. Sand; zur innigen Mischung wird das Ganze mit der Hacke (Handarbeit) oder durch Mörtelmaschinen unter Zusatz von so viel Wasser durchgearbeitet, dass der Mörtel leicht von der Kelle fällt. In der Nähe grosser verkehrsreicher Städte wird die Mörtelfabrikation meist fabrikmässig betrieben (z. B. Berlin) und der Mörtel fertig gemischt auf den Bauplatz geliefert. Zuweilen geht ein derartiger Betrieb Hand in Hand mit der Fabrikation von Ziegeln. So sah ich 1888 auf den eine halbe Stunde von Kopenhagen gelegenen „Frederiksholmer Kalk- und Ziegelwerken“ (Verf., Keramik auf der Nordischen Industrie-Ausstellung in Kopenhagen. Thonind.-Ztg. 1888. 12. 469) einen sehr sandhaltigen Alluvialthon zu Ziegeln verarbeiten und aus dem Thon mittelst fünf grosser Dampfschlämmmaschinen den Sand entfernen und auf eine zur Mörtelfabrikation geeignete Reinheit und Korngrösse bringen. Der in einem Hoffmann'schen Ringofen gebrannte Kalk wurde in nicht gar zu tiefen, runden Schlämmbassins gelöscht, in denen durch Dampfkraft ein Rührwerk bewegt wurde. Der von hier in ein Bassin abgelassene, etwas verdickte Kalkbrei wurde mit einer

Pumpe zu dem Mischungsplatze gesogen und mit dem Sand, der durch ein Paternosterwerk gehoben wurde, in dem erforderlichen Verhältnisse in einem Mischbottich vereinigt, so dass der aus dem Paternosterwerk bezw. aus dem Pumpenrohr austretende Sand resp. Kalk in einem etwas geneigten Schneckengang gemischt wurde. Aus diesem Schneckenrohr fiel die zum Vermauern fertige Mörtelmischung in die betreffenden Mörtelwagen, welche dieselbe direkt zum Bauplatz lieferten. Nach Angabe des dortigen Direktor Köhler wurde bei einer jährlichen Produktion von 25 Millionen sehr schöner Verblender (auf Vollsteine gerechnet) ein so grosses Quantum Mörtel gewonnen, dass zur Abfuhr desselben während der Kampagne täglich 20 bis 24 zweispännige Mörtelwagen unterhalten wurden.

Beim Durchstechen des Mörtels mit dem Spaten dürfen weder Streifen, noch Kalkballen oder Sandknoten zu bemerken sein. Die mit dem Mörtel zu verlegenden Steine müssen vor dem Antragen desselben in Wasser getaucht oder wenigstens mit einem Maurerpinsel hinreichend angefeuchtet sein, damit der Mörtel nicht so schnell antrocknet, dass der Stein durch Drücken und Klopfen nicht mehr auf die beabsichtigte Fugenweite gerückt werden kann und durch zu schnelles Austrocknen auch der Vorgang der Erhärtung gestört wird.

Beim Erhärten des Mörtels unterscheidet man: 1. das Abbinden oder Anziehen, d. h. die Zeitdauer, in welcher der Mörtel durch Austrocknen gegen äussere Einwirkungen von Druck oder Pressung eine gewisse Widerstandsfähigkeit erlangt, aber doch noch eine weiche und zerreibliche Masse bildet. Dieser Vorgang ist lediglich eine Folge des Austrocknens des Mörtels (Feichtinger, Technologie der Mörtelmaterialien. Braunschweig 1885. 71), die Konsistenz ist nur eine Folge von dem Zusammenhang, welchen alle fein zertheilten brei- oder schlammartigen Massen wie Thon u. s. w. annehmen, wenn sie allmählich ihr Wasser verlieren. Beim Mörtel ist es die Adhäsion der kleinsten Theilchen des durch das Löschen überaus fein zertheilten Kalks unter sich, wodurch das Anziehen erfolgt. Die Adhäsion ist so gross, dass sie auch durch die Einmischung des Sandes bis zum sechsfachen Gewichte des Kalkes noch nicht aufgehoben wird. Bringt man den Mörtel auf eine saugende Unterlage, z. B. einen porösen Backstein, so erfolgt das Anziehen bei Weitem schneller als an der Luft. 2. das eigentliche Erhärten, d. h. die Umwandlung des Mörtels in eine feste, steinartig harte Masse in Folge Umwandlung des $Ca(OH)_2$ in $CaCO_3$. Das Verhalten des Mörtels zur Kohlensäure wurde eingehend studirt von Knapp und Wolters (D. **196**. 344). Es ist das Steinhartwerden des Luftmörtels zunächst auf einen mechanischen Prozess (Anziehen) zurückzuführen, dann durch den chemischen Prozess der Umwandlung in Calciumkarbonat bedingt. Hierdurch werden die einzelnen, nahe aneinander gerückten Theilchen zu einem Ganzen verkittet. Das eigentliche Erhärten geschieht allmählich und beruht darauf, dass das $Ca(OH)_2$ in Folge des den Mörtel porös haltenden Sandes unter dem Einfluss des CO_2-Gehaltes der Luft allmählich in $CaCO_3$ übergeführt wird und dieses im Laufe der Zeit aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht bezw. sich nach Mothes zum Theil in kieselsauren Kalk (?) verwandelt. Mothes (W. J. 1884. **16**. 716) sucht nachzuweisen, dass sich erst $CaCO_3$, darauf kieselsaurer Kalk bildet. Nach

Ost (Lehrbuch d. techn. Chemie. Berlin **1890**. 172) reagirte der Mörtel einer 300 Jahre alten Basteimauer Wiens im Innern noch alkalisch und enthielt nur 10,3 % CO_2 statt der aus CaO und MgO berechneten 23,7 %. Cramer (Thonindustrie-Ztg. 1894. **18**. 296) führt das Vorhandensein löslicher Kieselsäure in alten Mörtelproben auf die Beschaffenheit des Mörtels zurück, zu welchem vielleicht schwach hydraulischer Kalk oder ein Zusatz von Puzzuolanerde verwandt worden ist.

b) Gyps.

Vorkommen. Der Gyps $CaSO_4 + 2H_2O$, wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk; MG. 172; mit 32,56 % CaO, 46,51 % SO_3, 20,93 % H_2O, tritt in grossen Gebirgsmassen (z. B. bei Osterode und Nordhausen am Harz) für sich und zum Theil mit Anhydrit $CaSO_4$ gemengt auf. Man unterscheidet kryst. $CaSO_4$ (Marienglas, Gypsspath, körnigen Gyps) Alabaster, dichten und faserigen Gyps. Auch in Brunnenwässern und in der Ackererde kommt der Gyps vor.

Eigenschaften. Dadurch, dass sich im Gyps ein Mol. H_2O durch Salze ersetzen lässt, z. B. durch Weinstein, K_2SO_4, Karbonat u. s. w., bilden sich Doppelsalze, welche schnell erhärten und sich als Bindemittel verwenden lassen. Im Allgemeinen wird der Gyps als Mörtel jedoch erst nach dem Brennen verwendet, da er als solcher schon durch Zusatz von Wasser in Folge Hydratisation erhärtet.

Der kryst. Gyps löst sich bei gewöhnlicher T. in etwa 400 Thln., bei 100° in ca. 460 Thln. H_2O, in Lsg. von NH_4Cl, NaCl, in heisser HCl und HNO_3 ist er leichter lösl. Beim Erhitzen auf 110 bis 120° verliert er fast sein gesammtes (er enthält im Ganzen 20,95 %) Krystallwasser, der Rest entweicht bei fortgesetzter Steigerung der T. auf 170°. Der des Krystallwassers ganz oder zum grössten Theil beraubte Gyps nimmt dasselbe beim Anmachen mit H_2O wieder auf. Je mehr sich der gebrannte Gyps dem Anhydrit nähert, desto langsamer nimmt er das Krystallwasser unter der Erscheinung des Erstarrens wieder auf; ist ihm das H_2O bis auf etwa 3 bis 5 % entzogen, so erhärtet er schnell, ist er dagegen höher erh. worden, so nimmt er das H_2O nur langsam wieder auf; er heisst todtgebrannt. Der bei nicht zu hoher T. gebrannte, mit Wasser angemachte Gyps liefert einen fettigen Brei, der, in Formen gegossen, die feinsten Details ausfüllt, da er sich unter gelinder Erwärmung beim Erstarren um ungefähr 1 % linear ausdehnt. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Verwendung zur Herstellung von Gypsabgüssen und Gypsverbänden. Wird Gyps auf 500° erh., so nimmt er H_2O nur noch sehr langsam auf, bildet aber mit demselben im Verlauf von Wochen eine sehr harte, durchscheinende Masse.

Das Gypsbrennen. Das Brennen des Gypses geschieht je nach der Grösse der Produktion und der Art des Brennmaterials in verschiedener Weise: unter allen Umständen ist jedoch darauf Bedacht zu nehmen, dass die ganze Masse gleichmässig auf die erforderliche T. erhitzt und nicht ein Gemenge von zu schwach gebranntem mit todtgebranntem Gyps entsteht. Dabei ist zu beachten, dass das Feuer um so länger einwirken muss, je grossstückiger das Brenngut ist.

Gypssteine, welche mit dem Brennmaterial in unmittelbare Berührung kommen, werden unter dem Einfluss der Kohle leicht zu Schwefelcalcium reduzirt. Gyps, welcher zu feineren Arbeiten (Figuren und Abgüssen) verwendet werden soll, wird häufig in schmiedeeisernen offenen Cylindern mit gusseisernen Böden, in Pfannen oder auf Eisenblechen gebrannt. Hierbei kann man das Entweichen des Wassers beobachten und danach den Brennprozess leiten. Sobald sich das Brenngut soweit erwärmt hat, dass das Wasser zu entweichen anfängt, so beginnt ein Sieden und Aufwallen ähnlich wie bei Flüssigkeiten. Der Wasserdampf entweicht aus dem Gypsmehl, indem sich

kleine Krater bilden, aus denen er hervorbricht. Dabei wird der Inhalt des Kessels mit einem Rührwerk durchgearbeitet, damit die Reaktion in der ganzen Masse gleichmässig verläuft. Bei weiterer Erhitzung lässt das Aufwallen nach, es macht sich nur noch bemerkbar, wenn nach dem Umrühren weniger entwässerte Theile des Brenngutes an heissere Stellen geführt werden. Zuletzt hört es ganz auf, der Gyps nimmt eine bläuliche Farbe an und der Prozess ist als beendet zu betrachten. Der Gyps muss, bevor er in diese sogen. Gypskocher gegeben wird, zur Mehlfeinheit gemahlen werden. Dazu werden die Gypssteine auf einem Steinbrecher erst bis zur Haselnussgrösse zerkleinert, dann auf Mahlgängen pulverisirt. Die Gypskocher nehmen 800 bis 900 kg gemahlenen rohen Gyps auf; die Brenndauer währt durchschnittlich 2 Stunden, das fertige Produkt lässt man abfliessen und beschickt darauf den Kessel von Neuem. Der Brennmaterialverbrauch für jede Charge beträgt etwa 1 Ctr. Steinkohle oder entsprechend mehr Braunkohle. Zur Bedienung des Gypskochers, des Steinbrechers und Mahlganges sind zwei Mann erforderlich (Keramik 1894. 28. Nr. 25).

Minich (Polyt. Centralbl. **1852**. 1336 und Feichtinger, Technologie der Mörtelmaterialien. Braunschweig **1885**. 375) hat zum Brennen von Gyps einen aus einem eisenblechernen Cylinder bestehenden Ofen konstruirt, innerhalb dessen eine archimedische Schraube angebracht ist, welche mit dem Cylinder fest verbunden ist, so dass beide Theile sich gemeinschaftlich drehen. An der Vorderseite wird das Brenngut durch einen Trichter eingefüllt, am anderen Ende fällt der gebrannte Gyps aus dem Cylinder heraus. Aehnlich sind auch die Cylinderöfen von Coolet und Pschow.

Der entwässerte Gyps lässt sich leichter zerkleinern und mahlen als das natürlich vorkommende wasserhaltige Produkt; man entwässert den Gyps vor dem Zerkleinern daher vielfach in Oefen, welche den gewöhnlichen Backöfen ähnlich gebaut sind. Auch zur alleinigen Herstellung von gebranntem Gyps benutzt man ähnliche Oefen, wie sie zum Brotbacken dienen, indem man auf der Ofensohle ein Holzfeuer unterhält, bis der Ofen die erforderliche T. hat. Danach zieht man die Kohlen heraus, reinigt den Herd und trägt den Gypsstein ein. Man betrachtet den Gyps als gar (Feichtinger l. c. 375), wenn ein herausgenommenes Stück in der Mitte der weissen Masse nur noch einige krystallinische Punkte von nicht entwässertem Gyps zeigt. Ein Todtbrennen ist in diesen Oefen nicht zu befürchten; der Betrieb erfordert indessen viel Zeitaufwand und Brennmaterial.

Triquet und Guyant (D. **125**. 42) machen die aus den Kalköfen entweichende Hitze zum Brennen von Gyps nutzbar; entweder dient ein über dem Kalkofen befindlicher Raum zur Aufnahme der abgehenden Wärme und zum Brennen des Gypses, oder man führt den zerkleinerten Gyps in eisernen Cylindern in einem geneigten Kanal den Feuergasen entgegen.

Das Brennen des für Mörtel, Fussbodenbelag und dergl. ausersehenen Gypses geschieht (früher meist in Meilern) in einfachen, mit einem Gewölbe überspannten viereckigen oder runden Oefen, welche von unten her erhitzt werden. Das Brennmaterial darf nicht mit dem Gyps durchschichtet werden, da bei der Verkohlung eine oberflächliche Reduktion des Gypses zu Schwefelcalcium stattfinden

würde. An der Sohle des Ofens sind in zwei einander gegenüberstehenden Ofenmauern die Heizlöcher angebracht, in dem flachen Gewölbe befinden sich die Abzugsöffnungen. Beim Beschicken des Brennraumes werden die Gypssteine derartig aufgebaut, dass durch die grösseren Stücke je zwei gegenüber liegende Schürlöcher vermittelst Schürgassen verbunden werden. Ueber den Schürgassen werden die Gypssteine gleichmässig locker vertheilt (Fig. 153). Die Beschickungsthür *a* ist während des Brandes, welcher mit Holz bewerkstelligt wird, vermauert.

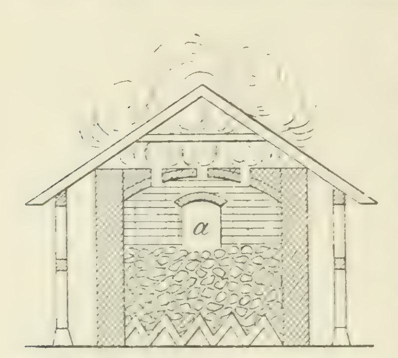


Fig. 153. Ofen zum Brennen von Gyps.

Von anderen Ofenkonstruktionen ist vor allen der runde Dumesnil'sche Ofen hervorzuheben. Der unter der Mitte der Ofensohle liegende Feuerraum entlässt die Verbrennungsgase unter einem sich wenig über der Ofensohle erhebenden kleinen Feuerdom in seitlichen Strahlen, so dass sie, in radialen Schürgassen über die Ofensohle hinweggeführt, aus diesen in dem Brennraum emporsteigen. Dieser Ofen fasst bei 6 m Durchmesser und 4 m Höhe unter dem Gewölbescheitel 35 cbm Gypssteine, welche mit 225 bis 200 Reisigbündeln oder 1960 bis 1600 kg Holz gar gebrannt werden, so dass durchschnittlich auf 1 cbm Gyps etwa 50 kg Holz kommen. Nach Beobachtungen mit leichtflüssigen Metallen und Legirungen (Knapp, Lehrb. der Technologie. 3. Aufl. I, 2. Thl. 721) beträgt die Temperatur in der mittleren Region des Ofens etwa 360°, in der oberen und unteren ungefähr 250°.

Der Ofen von Scanegatty (D. 67. 193) ist gleichfalls ein runder Gewölbeofen, der aber mit Steinkohlen gefeuert wird; die Feuerungen an diesem Ofen sind seitlich angebracht und mit Rosten versehen. Von ihnen aus wird die Hitze unter den flach gewölbten, durch Züge unterbrochenen Herd geleitet. Dieser Ofen, wie der von Dumesnil, in der Anlage wesentlich theurer als der in Fig. 153 abgebildete äusserst einfache Ofen, bezweckt, dass das Brennmaterial nicht in unmittelbare Berührung mit dem Gyps kommt und in Folge dessen eine theilweise Reduktion zu Schwefelcalcium vermieden wird; diese Forderung ist bei Oefen mit direkter Feuerung allerdings nicht völlig erreichbar, da einestheils das Eindringen von Russ in das Brenngut nicht vermieden werden kann, anderntheils durch den Zug unverbrannte Aschentheilchen mitgerissen werden können, welche zur Verunreinigung des Gypses beitragen werden. Da noch dazu kommt, dass kein durchaus gleichmässig gar gebrannter, sondern neben zu schwach gebranntem viel todtgebrannter Gyps entsteht, so sind diese Konstruktionen als wesentliche Verbesserungen des alten Ofens nicht anzusehen.

Wesentlich bessere Waare sind diejenigen Oefen zu liefern im Stande, bei denen der Gyps nicht mit der Flamme in Berührung kommt und die dabei eine möglichst gleichmässige Erhitzung gestatten. Ausser den für kleinere Betriebe schon oben besprochenen derartigen Konstruktionen sind noch die folgenden in Betracht zu ziehen.

Der Gypsbrennofen von Simon Walser (D.R.P. Nr. 983) be-

steht aus einer drehbaren Eisenblechtrommel, welche von der Flamme umspült wird; das Brenngut wird durch die an der Achse derselben im Innern angebrachten Schaufeln beständig umgerührt. Einschliesslich Füllen und Entleeren der Trommel (Feichtinger l. c. 382) nimmt der Brand etwas mehr als eine Stunde in Anspruch; innerhalb 24 Stunden werden 17 bis 18 Brände zu je 6 Hektoliter gemacht; Tagesleistung mithin gegen 108 Hektoliter Gyps.

Der Gypsbrennofen von L. Ramdohr (D. 215. 332 und Türrschmiedt's Notizblatt 1875. 139) bildet ein System von offenen Gusseisenretorten von oblongem Querschnitt, durchgehends 960 mm lang, am oberen Ende 320, am unteren 230 mm weit. Die Höhe der aus einzelnen, mit Muffen versehenen Theilen bestehenden Retorte ist etwa 3,5 m; davon sind die oberen 2,5 m dem Feuer ausgesetzt, während sich das Brenngut in dem unteren, 1 m langen Theile abkühlt und von hier aus entleert wird. Das Feuer wird an die Garbrandstelle, welche mit einem Chamottemantel umkleidet ist, geleitet und die T. nimmt nach oben hin, wo das Aufgeben des zerkleinerten Gypses erfolgt, ab. Bei einem System von 7 bis 9 Retorten ist zur Bedienung der Feuerung und zum Nachfüllen des Gypses ein Arbeiter erforderlich. Bei 24 Stunden Tagesbetrieb liefert jede etwa 6 Hektoliter fassende Retorte mindestens 36 Hektoliter gebrannten Gyps. Bei einer Rostfläche von $500 \cdot 250$ mm = 0,125 qm berechnet sich der Brennmaterialverbrauch auf etwa 4 Hektoliter bezw. 560 bis 600 kg erdige Braunkohle, oder bei einem entsprechend kleineren Roste auf etwa 200 kg Steinkohle für jede Retorte.

Der Gypsbrennofen für ununterbrochenen Betrieb von M. Ehrhardt und Hans Barth (D.R.P. Nr. 12284) besitzt im Grundriss die Form eines Rechtecks und ist mit einfachen, auf Trägern ruhenden Kappen überwölbt. Der zu entwässernde Gyps wird dem Ofen auf kleinen, auf Eisenbahnschienen laufenden Wagen zugeführt. Unter den Eisenbahnschienen wird die Hitze in einem Rohrsystem vertheilt; die Wasserdämpfe werden durch Zuglöcher aus den Gewölbekappen abgeführt.

F. Hoffmann's Gypsofen (D.R.P. Nr. 22400) ist ein wagerecht liegender Eisenblechcylinder, um den von Aussen herum zwischen Cylinder und umgebendes Mauerwerk schraubenförmig gedrehte Züge für die Feuerleitung angeordnet sind. Durch diesen dampfkesselartigen Cylinder sind Eisenbahnschienen gelegt, auf welchen der Gyps auf Wagen in den Cylinder hineingeschoben wird. An beiden Enden wird der Cylinder nach dem Einfahren der Gypswagen mit eisernen Platten verschlossen. Die Wasserdämpfe entweichen durch Abzugsröhren, welche oben am Cylinder angebracht sind. Die fertig gebrannten Wagen werden herausgezogen und durch neue ersetzt.

Der Gypsbrennofen von Hänschke und Co. (D.R.P. Nr. 28874) ist aus einem System von Kammern in Gestalt schmaler, senkrechter Schlitze gebildet, welche das Brenngut aufnehmen; die Kammern werden von beiden Seiten durch Züge erwärmt und zwischen jedem Paar benachbarter Züge befindet sich eine Kammer, so dass der Verlust der von den Zügen abgegebenen Wärme möglichst gering ist. Die Decke der Kammern ist durch einen Deckel der ganzen Länge nach verschlossen und dient zum Einfüllen des Gypses. An dem der Rost-

feuerung gegenüberliegenden Ende der Kammer befindet sich eine zur Entleerung dienende Thüre. Das Brenngut kommt also auch hier mit der Flamme nicht in Berührung.

Anwendung. Der gebrannte Gyps ist ein mürbes Produkt, das sich leicht zerstampfen und mahlen lässt; er kommt als feines weisses Pulver, das vor Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt werden muss, in den Handel. Er dient als Dungmittel für Klee und Wiesen (auch in ungebranntem Zustand). In der Papierzeugfabrikation wird er unter dem Namen Annaline dem Papierzeug zugesetzt. In der hierzu nothwendigen feinen Vertheilung erhält man ihn, wenn man gebrannten Gyps mit 12 Thln. Wasser mischt, etwa 15 Minuten rührt, bis die Mischung Rahmkonsistenz angenommen hat und sie dann in Zentrifugalmaschinen bringt, um den Gyps zu entwässern. Gyps dient ferner zum Klären des Weins und zur Verlangsamung der Gährung, indem er die lösl. Kalisalze des Weines als unlösl. Kalksalze abscheidet. Der ungebrannte Gyps, welcher in Blöcken zuweilen als Baustein verwendet wird, ist als solcher, da er in Wasser nicht unlösl. ist, gegen Regen und Feuchtigkeit nicht durchaus beständig. Der ungebrannte, körnige Gyps, Alabaster, wird vielfach zu Zier- und Schmuckgegenständen verarbeitet, ebenso der faserige und schuppige Gyps, dessen Schillern bei Kunstartikeln noch durch convexes Schleifen verstärkt wird. Am häufigsten wird die Fähigkeit des gebrannten Gypses, mit Wasser angemacht zu erhärten, verwerthet. So benutzt man ihn zur Herstellung von Gypsabgüssen, in der Chirurgie zur Anfertigung unbeweglicher Verbände bei Knochenbrüchen, zum Ausgiessen der Mauerfugen, zum Bekleiden der Böden von Oelfässern, zum Einlassen von Fe in Steinmauern u. dergl. mehr. Der in den Handel gebrachte gebrannte Gyps enthält annähernd 5% H_2O; ein mit der zwei- bis zweieinhalbfachen Menge Wasser angemachter Brei erhärtet in einigen Minuten, wobei von den entstehenden Gypskryst. das übrige Wasser mechanisch eingeschlossen wird. Da die gegossenen, sehr porösen Gypsstücke nach dem Trocknen begierig Feuchtigkeit aufsaugen, so benutzt man sie vielfach in der Technik als Platten zum Trocknen von Niederschlägen, Kryst. u. dergl. und als Formen in der Porzellanbildnerei, wobei die Porzellanmasse durch die Saugekraft der Gypsformen in die kleinsten Vertiefungen eindringt. Um von Gypsmodellen Abgüsse herzustellen müssen sie zuvor mit Oel, Lack oder ähnlichen die Poren derselben verstopfenden Materialien getränkt werden. Sehr ausgedehnt ist die Verwendung des gebrannten Gypses zu Stuckaturarbeiten.

Gegossene Gypsstücke besitzen eine nur mässige Härte und können mit dem Fingernagel geritzt werden; um ihnen eine grössere Widerstandsfähigkeit zu geben, hat man verschiedene Mittel in Anwendung gebracht. Aeltere Verfahren bestehen darin, den gebrannten Gyps anstatt mit reinem Wasser mit Leimwasser, mit Molken oder einer Lsg. von Gummi arabicum anzumachen, in welcher man etwas Zinksulfat gelöst hat; dadurch wird das Abbinden verzögert und die Härte vergrössert. Ein Zusatz von 2 bis 4% Eibischwurzel und 40% H_2O zum Gyps verzögert gleichfalls das Erhärten. Alaungyps oder französischer Stuck ist ebenfalls ein bedeutend härteres Fabrikat; man erhält es durch Tränken des gebrannten Gypses mit einer Lsg. von 1 Thl. Alaun in ca. 12 Thln. H_2O, Trocknen, abermaliges Brennen, Mahlen und nochmaliges Anmachen des gepulverten Materials mit obiger Alaunlsg. Das erheblich härtere Produkt wird durch Abwaschen mit Wasser oder Lagern in Wasser nicht beeinflusst, es ist politurfähig und lässt an den Kanten das Licht bis zu einem gewissen Grade eindringen.

Ueberbrannten, zu langsam bindenden Gyps verwendet man zur Herstellung von Gypsestrich, welchen man auf Ziegelpflaster oder gewöhnlichem Erdboden aufträgt, indem man zwischen die 3 bis 5 cm starke Gypsschicht und das Pflaster eine 1 bis 2 cm starke feuchte Kiesschicht bringt. Zu 2 Thln. Gyps darf höchstens 1 Thl. Sand gegeben werden. Der in lederhartem Zustande stark geklopfte und gestampfte Gypsbelag erhärtet unter Zusatz von Alaunwasser (Thonind.-Ztg. 1891. 15. 712; Ch. Ztg. Repert. 1891. 15. 283). Ein guter Gypsestrich ist nur zu erzielen, wenn man alle Mittel aufwendet, um ein schnelles Austrocknen der Gypsmasse zu verhindern (Feichtinger l. c. 391). Der langsam bindende Gyps darf nicht zu schnell trocknen und muss an warmen, trockenen Orten eventuell angefeuchtet werden. Eingelegte Gypsestriche stellt man in der Weise her, dass man an die Stelle der farbigen Einlagen zuerst Modelle legt, diese nach dem Festwerden des Estrichs herausnimmt und die entstandenen Vertiefungen mit farbiger Gypsmasse ausfüllt, oder den Fussboden mit Platten aus farbigen natür-

lichen oder künstlichen Steinen belegt und die Fugen mit Gyps vergiesst. Auch in Form von Gypsdielen und Rabitzbau wird Gyps zu Bauzwecken benutzt. Pariancement erhält man durch Tränken des Gypses mit einer Lsg. von 1 Thl. Borax in 9 Thln. H_2O bezw. mit einer Lsg. von 1 Thl. Borax, 1 Thl. Weinstein in 18 Thln. H_2O. Die getrockneten Gegenstände müssen nochmals gebrannt, zerkleinert und gemahlen werden.

Auch Tränken mit Wasserglaslsg., mit SiH_2Fl_6 und mit Kessler's Fluosilikaten (Die Kessler'schen Fluate, deutsch von Hauenschild. Berlin 1892) hat man zum Härten des Gypses in Anwendung gebracht. In neuerer Zeit sind zahlreiche Härtungsmethoden vorgeschlagen, zum Theil auch patentirt worden, die sich aber noch als Verbesserungen auszuweisen haben und wohl nur in geringer Anzahl eine praktische Bedeutung erlangen werden (Thonind.-Ztg. 1892. **16**. 1127).

Eine völlige Härtung wird nicht so sehr durch ein Imprägniren der oberen leicht verletzlichen Schicht vermittelst beim Trocknen auswitternder Substanzen erzielt, als vielmehr durch vollständiges Durchtränken der ganzen Masse mit Flüssigkeiten, die unmittelbar nach dem Durchtränken im Innern erstarren und sich nicht mehr nach der Oberfläche hinziehen können. Eine derartige Flüssigkeit wird zur Herstellung der Elfenbeinmasse verwendet, indem die Gegenstände nach dem Trocknen mit flüssiger Stearinsäure oder mit in Petroleumäther gelöstem Paraffin oder mit einer Lsg. von Wachs in CS_2 getränkt werden. Derartige Massen leiden indess an dem Uebelstand, dass sie sich allmählich gelb färben, wobei schlecht gegossene Gegenstände häufig fleckig und missfarbig werden.

Einen beachtenswerthen Vorschlag zum Härten des Gypsmörtels bezw. der Gypsgüsse macht Dennstedt (B. **1891**. 2557; Thonind.-Ztg. 1891. **15**. 794); er tränkt dieselben mit einer nach Graham's Methode im Dialysator erhaltenen und durch Kochen im Kolben auf 15% konz. Kieselsäurelsg. Dieselbe gerinnt binnen Kurzem, besonders wenn man den Gegenstand an einen warmen Ort stellt, und die Kieselsäure durchsetzt nach ein- oder zweimaligem Wiederholen der Operation gleichmässig die ganze Masse. Zum Schluss wird der lufttrocken gewordene oder bei einer nicht über 40° liegenden T. getrocknete Gegenstand in heiss ges. Baryumhydratlsg. von 60 bis 70° kurze Zeit hineingelegt, mit lauem Wasser abgespült und an einem mässig warmen Ort getrocknet. Man kann die Methode auch dadurch modifiziren, dass man dem Gyps vor dem Giessen trockene Metallhydrate (Thonerde-, Zinkhydrat u. dergl.) zusetzt, welche sich mit der Kieselsäure zu Salzen vereinigen.

Statistisches. In Preussen (Notizbl. 1877. **13**. 246) wurden am 1. Dezember 1875 an Betriebsstätten für Gyps und Schwerspath gezählt: 189 Haupt-, 58 Nebenbetriebe mit einem Personal von 1255 männlichen und 52 weiblichen Personen.

Wasser- oder hydraulische Mörtel (Cemente).

Die hydraulischen Mörtel haben im Gegensatz zu den Luftmörteln, welche in Berührung mit Wasser ausgelaugt, bezw. theilweise von denselben gelöst werden, die Eigenschaft, unter der Erscheinung des Erhärtens H_2O chemisch zu binden. Entsprechend ihrer Zusammensetzung und Herstellungsweise unterscheidet man folgende Wassermörtel oder Cemente:

a) solche, welche freien Kalk in grösserer Menge enthalten und durch Glühen von thonigem, meist natürlichem Mergel unterhalb der Sinterungsgrenze bis zur möglichst vollkommenen Austreibung der CO_2 hergestellt sind — Roman-Cemente;

b) solche, welche aus natürlichen vulkanischen Stoffen bezw. aus ähnlich zusammengesetzten künstlichen gebrannten Silikaten (Schlacken) unter Zusatz von fettem Kalk bereitet werden — Puzzuolane;

c) solche, welche durch Brennen einer innigen Mischung von kalk- und thonhaltigen Materialien als wesentlichsten Bestandtheilen bis zur Sinterung gewonnen werden — Portland-Cemente.

a) Roman-Cemente.

Geschichtliches. Der Roman-Cement, auch englischer Patent-Cement genannt, wurde zuerst von J. Parker im Jahre 1796 durch Brennen von Kalksteinnieren, wie sie sich im Bette und an den Ufern der Themse finden, hergestellt. Parker liess sich seine Erfindung patentiren und fabrizirte diesen Cement in Gemeinschaft mit Wyatt unter der (noch heute bestehenden) Firma Wyatt, Parker and Comp.

Nach den Untersuchungen von Kayser (Heusinger v. Waldegg l. c. 154) enthält die beste Sorte englischen Cementsteins aus Harwich an der Küste bei Essex etwa:

Kieselsaure Thonerde	22,00 %
Eisen-(Mangan-)Oxyd	9,40 „
Calciumkarbonat	63,45 „
Calciumphosphat	2,50 „
Magnesiumkarbonat	1,50 „
Kali	1,15 „
	100,00 %

Derartige Kalkmergelnieren findet man an verschiedenen Punkten der englischen Meeresküste, sie liegen in der über der Kreide lagernden Thonschicht, Londonclay genannt, und kommen in Stücken von Faustgrösse bis zu Blöcken von 25 cm Dicke und über 1 m Länge vor. Aehnliche Kalkmergelnieren kommen an der französischen Küste bei Boulogne (Galets de Boulogne, aus denen der plâtre-ciment de Boulogne sur Mer hergestellt wird), an den Gestaden Hollands und bei uns in Deutschland auf Rügen bei Arcona, in der Nähe von Eberswalde bei Berlin, ferner in Bayern, Tyrol und Ungarn vor.

Das Brennen des zu etwa faustgrossen Stücken zerschlagenen Rohmaterials geschieht in kontinuirlichen Oefen (vergl. Portland-Cement), in welche die Steine durch die Gicht in dünnen Lagen mit Koks abwechselnd eingetragen werden. Die T., welche geringer als die zum Kalkbrennen erforderliche Hitze ist, darf nicht bis zur Sinterung und Verglasung gesteigert werden. Nach dem Brennen wird der Cement zerstampft und gemahlen; das meist braunrothe bis gelblichgraue Pulver erhitzt sich beim Anmachen mit Wasser nicht wie der Aetzkalk augenblicklich, sondern erhärtet nach einiger Zeit unter geringer Wärmeentwickelung. Unvermischt verwendet man den Roman-Cement nur für Mauerwerk, welches direkt mit der See in Berührung ist; für andere Zwecke gibt man schwachkörnigen Sand im Verhältniss von 1 : 1 bis 1 : 6 zu.

Die Eigenschaften des Roman-Cements (langsames oder schnelles Erhärten, Festigkeit u. s. w.) hängen von der Zusammensetzung, von der physikalischen Beschaffenheit des Thones und vom Brennen ab; meistens bindet derselbe schneller als der Portland-Cement. Da das Brennen des Roman-Cementes nicht bis zu dem Punkte getrieben wird, dass die Gesammtmenge des Kalkes sich mit der Kieselsäure und Thonerde verbindet, so enthält das gebrannte Produkt freien Kalk. Ist die Menge desselben so bedeutend, dass sich das Fabrikat beim Anmachen mit Wasser wie Aetzkalk unter starker Wärmeentwickelung

löscht, so nennt man es „hydraulischen Kalk"; die Kieselsäure dieser Cemente geht beim Kochen des Pulvers mit HCl zum grössten Theil in Lsg.

Analytisches. Der Cement von Saullich enthält in 100 Gewichtstheilen:

SiO_2	22,53	K_2O	0,75
CaO	55,78	Na_2O	1,06
MgO	1,62	CO_2	1,46
Al_2O_3	8,90	SO_3	1,85
Fe_2O_3	6,05		100,00

Der Kufsteiner Mergel enthält:

a) in Salzsäure Lösliches.		b) in Salzsäure Unlösliches.	
$CaCO_3$	70,64	SiO_2	15,92
$MgCO_3$	1,02	Al_2O_3	3,08
Fe_2O_3	2,58	Fe_2O_3	1,40
Al_2O_3	2,86	K_2O	0,55
$CaSO_4$	0,34	Na_2O	0,82
H_2O	0,79		21,77
	78,23		

Wirthschaftliches. Eine ergiebige Quelle für ausgezeichnetes Rohmaterial bildet das bayerische Hochgebirge; so z. B. wird der Staudacher-Cement aus dem am Fusse des Hochhornes gewonnenen natürlichen Material bereitet (Heusinger v. Waldegg l. c. 158). Ebenso sind in den letzten 30 Jahren acht grössere Fabriken der Art mit etwa 40 Brennöfen in der Nähe von Kufstein entstanden, von denen die grösste (von A. Saullich) durch eine Dampfmaschine von 80 Pferdekraft, die übrigen mit Wasserkraft betrieben werden. Diese sämmtlichen Tyroler Fabriken verarbeiten jährlich an 2 Mill. Centner Mergel und erzeugen daraus 1,5 Mill. Centner Cement und hydraulischen Kalk im Werthe von ca. 1 Mill. Gulden. Zu dieser Erzeugung werden an Brennmaterial 500 Klafter Holz, 300 000 Ctr. Kohlen und die Abfälle von der Fassfabrikation verwendet und 500 Menschen beschäftigt bei einem täglichen Verdienst für die Arbeiter von 1 fl. bis 1 fl. 20 kr. und für den Meister von 2 fl. 50 kr. Mit dieser Fabrikation sind eigene Fassfabriken verbunden, in denen mittelst Daubensägen die nöthigen Fassdauben gefertigt werden. Die Herstellung der Cementfässer erfordert jährlich an 40 000 Stück Holzklötze.

b) Puzzuolane.

Geschichtliches. Schon die alten Römer kannten, wie Vitruv (Heusinger v. Waldegg, Die Kalk- und Cementbrennerei 1892. 163) berichtet, die Verwendung von Luft- und Wassermörtel zu ihren Bauten. Sie bedienten sich des pulvis puteolanus, welches sie am Meerbusen von Bajae und Neapel, vorzugsweise bei Puteoli (heutzutage Puzzuoli) fanden, wahrscheinlich auch schon des rheinischen Trass. Auch die Santorinerde, ein vulkanisches Produkt von der südlich von Griechenland gelegenen Insel Santorino, soll schon von den Alten als Zuschlag zu Wassermörtel benutzt worden sein (Hauschild, Mörtelsubstanzen 1879. 182 u. a.). Viele Jahrhunderte wurde dann von letzterem Naturprodukt kein Gebrauch gemacht, erst in neuerer Zeit war es den Ingenieuren (namentlich dem Geniehauptmann von Weiler 1841) vorbehalten, die Eigenschaften und Vorzüge dieses Cementes wieder aufzudecken. In Griechenland und an den näher gelegenen Küsten des Mittelländischen Meeres wird heutzutage Puzzuolane und Santorinerde zu allen Bauten in und über dem Wasser verwendet, und der Trass des Rheinbezirks liefert für die dortige Gegend und für Holland und Belgien, wohin er billig verfrachtet wird, ein geschätztes Material für die Bereitung des Mörtels.

Vulkanische Stoffe sowie die ähnlich zusammengesetzten Schlacken der Hochöfen besitzen die Eigenschaft, mit gelöschtem Kalk vermengt, hydraulische Mörtel zu liefern. Zu den ersteren gehören 1. die Puz-

zuolanerde, ein weicher, aschgrauer bis schwarzer, von Stücken poröser Lava herrührender und vom Wasser fortgeschwemmter Tuff, der am Südwestabhang des Apennins, nahe Puzzuoli bei Neapel, in Südfrankreich und anderorts gefunden wird. 2. Der Trass- oder Tuffstein, eine poröse gelbgraue bis braune, mehr oder weniger dichte Masse vulkanischen Ursprungs; derselbe findet sich bei Andernach am Rhein (Brohlthal) als fester Stein (echter Trass) und als erdiges Mineral (nur ersterer wird zur Mörtelbereitung verwendet), ferner in der Eiffel, bei Nördlingen in Bayern, im Habichtswald und in Irland als ein leicht zerreibliches Trachytgestein. 3. Die Santorinerde, dem Trass äusserlich sehr ähnlich, stammt von der griechischen Insel Santorin; sie enthält grosse Mengen von freier, amorpher Kieselsäure. 4. Der Bimsstein. Derselbe findet sich in der Nähe erloschener oder noch thätiger Vulkane. Alle diese Stoffe sind durch die vulkanische Hitze schon aufgeschlossene Silikate, welche eines Brennens nicht mehr bedürfen und in HCl zum grösseren Theile lösl. sind.

Zusammensetzung von Puzzuolanen.

	Italienische Puzzuolane [1])		Depart. de l'Hérault	Auvergne	Bester Trass Brohlthal
In HCl Lösliches:					
Kieselsäure	10,24	10,25	21,0	28,2	5,15
Thonerde	9,00	2,56	10,7	2,0	16,02
Eisenoxyd	4,76	4,56	6,8	21,8	3,33
Kalk	1,90	1,58	1,5	9,0	1,25
Magnesia	—	—	1,1	—	0,81
Kali }	1,50	1,50	3,0	1,2	3,52
Natron }		1,47			2,17
Wasser	—	—	12,1	4,1	12,65
In HCl Unlösliches:					
Kieselsäure	48,89	49,56	35,5	25,0	47,93
Thonerde	12,27	13,79	8,2	6,7	2,26
Eisenoxyd	—	—	—	—	0,48
Kalk	—	—	1,3	1,3	—
Magnesia	—	—	—	—	0,50
Kali	2,87	12,65	—	—	0,65
Natron	6,23				1,27

[1]) Auf wasserfreien Zustand berechnet.

Trass aus dem Ries bei Nördlingen (Notizbl. 1872. 8. 326) ist ein Gemenge und hat je nach dem Vorherrschen eines oder des andern Gemengtheiles und nach dem Verwitterungsgrade eine verschiedene Farbe. Er ist wie der Trass vom Brohlthale, mit Kalkmörtel angerührt, zur Herstellung eines widerstandsfähigen hydraulischen Mörtels geeignet. Er verhält sich aber abweichend von dem rheinischen Trass, der Puzzuolane und den vulkanischen Tuffen überhaupt, indem er mit HCl nicht gelatinirt, sich darin auch nur wenig löst.

Trass aus dem Ries; Analyse von Feichtinger.

	Trass von Mauern.	Trass von Christgarten.
Kieselsäure in Kalilauge lösl.	2,18 %	2,57 %
In HCl lösl.:		
Kalkerde	2,98	2,16
Magnesia	1,20	1,32
Thonerde	5,95	5,48
Eisenoxyd	4,66	3,55
Manganoxyd	Spur	Spur
Kieselsäure	0,12	0,18
Kieselsäure nach der Zersetzung mit HCl. in verd. Kalilauge lösl.	13,22	6,13
In HCl unlösl.:		
Kieselsäure	49,54	59,85
Thonerde	7,46	8,45
Eisenoxyd	1,10	2,95
Kalkerde	1,71	1,78
Magnesia	0,88	0,95
Kali	2,91	1,82
Natron	0,35	0,34
Glühverlust	5,66	2,59
	99,92 %	100,12 %

Santorinerde (Notizbl. 1870. 6. 226) bei den Wasserbauten in Triest, Venedig und Fiume verwendet; Analyse von Feichtinger.

Bei 100° getrocknet, fanden sich in H_2O lösl.:		
Schwefelsaurer Kalk	0,05 %	
Chlornatrium	Spur	0,05 %
in HCl lösl.:		
Kieselsäure	Spur	
Thonerde	1,36	
Eisenoxyd	1,41	
Kalkerde	0,40	
Magnesia	0,23	3,40
in HCl unlösl.:		
Kieselsäure	66,37	
Thonerde	12,36	
Eisenoxyd	2,90	
Kalkerde	2,58	
Magnesia	1,06	
Kali	2,83	
Natron	4,22	92,32
Wasser		4,06
		99,83 %

Ausser diesen schon von der Natur vorbereiteten Cementen verwendet man ähnlich zusammengesetzte zum Theil durch technische Prozesse gebildete Silikate, wie Hochofenschlacken, Kupferschlacken, Ziegelmehl, Steinkohlen- und Braunkohlenasche, Rückstände vom Auslaugen des Alaunschiefers und dergleichen Stoffe mehr, welche beim Kochen mit HCl ganz oder theilweise aufschliessbar sind, sowie auch Feuerstein, Infusorienerde etc.

Diese natürlichen oder auf künstlichem Wege gebildeten Zuschläge werden mit gelöschtem Kalk zuweilen unter gleichzeitigem Zusatz von Sand angemacht. Je nachdem man den Kalk zu Pulver gelöscht hat oder Fettkalk verwendet, wechselt das Verhältniss der Bestandtheile des Mörtels; so nimmt man beispielsweise 2 Thle. zu Pulver gelöschten Kalk und 3 Thle. Puzzuolanerde oder auf die gleiche Menge Kalk

1 Thl. Puzzuolane und 1 Thl. Sand oder, wie bei den im Jahre 1843 und später in Triest und Venedig ausgeführten Hafenbauten, für das unter Wasser stehende Mauerwerk: 7 Thle. Santorinerde, 2 Thle. gelöschten Fettkalk und 7 bis 9 Thle. zerschlagene Steine oder für das zeitweilig über dem Wasserspiegel hervorstehende Stampfmauerwerk: 6 Thle. Santorinerde, 2 Thle. Fettkalk und 6 bis 7 Thle. Steine (Heusinger v. Waldegg l. c. **1892**. 163). Diese Cemente sind langsam bindend, erreichen aber trotz ihrer geringen Anfangshärte unter Wasser eine bedeutende Festigkeit. Nach den Untersuchungen der Königl. preussischen Prüfungsstation für Baumaterialien (Thonind.-Ztg. 1891. **15**. 3; Ch. Z. Rep. 1891. **15**. 36) erreicht Puzzuolan-Cement beim Erhärten an der Luft eine dem Portland-Cement gleichkommende Festigkeit nicht; die für den letzteren festgesetzten Normen (bei Lieferungen zu Staatsbauten) können deshalb zum Vergleich von Puzzuolan-, Trass- und ähnlichen Cementen nicht herangezogen werden. Aehnlich verhalten sich die mit Hochofenschlacken hergestellten Cemente, wenn sich die Schlacken zum grössten Theil durch HCl aufschliessen lassen. Da die Schlacken aber sehr verschiedener Natur sind, so ist es zweckmässig, sie in pulverförmigem Zustand mit HCl zuvor zu prüfen. Frischschlacken mit hohem Fe- und niedrigem SiO_2-Gehalt sind zum Erhärten des Kalkes wenig geeignet. Die Schlackencemente sind gegen Frost empfindlicher als die Portland-Cemente und erhärten langsam und nur bei genügender Feuchtigkeit, da der Kalk in ihnen nicht chemisch mit den übrigen Bestandtheilen verbunden ist, sondern nur in gelöstem Zustande auf sie einwirkt. Das mit ihnen aufgeführte Mauerwerk ist daher in den ersten Wochen möglichst feucht zu halten. Die Neigung der Schlackencemente, rissig zu werden (Schwindrisse), muss vor allen Dingen durch Zusatz von Magerungsmitteln bezw. durch gröbere Mahlung verhindert werden. Am geeignetsten sind die in diese Gruppe gehörigen Cementmörtel zu Wasserbauten schon aus dem Grunde, weil ihrer Erhärtung in diesem Falle keine besondere Sorgfalt zugewendet zu werden braucht.

Dem Portland-Cement wird zuweilen Hochofenschlacke zugesetzt, eine Massnahme, welche zur Verbesserung desselben keineswegs beiträgt.

Wegen des vereinzelten Vorkommens der zur Herstellung der Puzzuolan-Cemente dienenden Naturprodukte haben dieselben ein vorwiegend lokales Interesse; im Brohl- und Nettethale beträgt die jährliche Gewinnung von Trass ca. 70000 t.

c) Portland-Cemente.

Der weitaus wichtigste der hydraulischen Mörtel ist der Portland-Cement. Derselbe wird dadurch erzeugt (Der Portland-Cement, bearbeitet i. A. des Vereins Deutscher Portland-Cementfabrikanten **1892**. 17), dass man eine innige Mischung von Kalk und Thon als wesentlichen Bestandtheilen bis zur Sinterung brennt und bis zur Pulverform zerkleinert.

Geschichtliches. Obwohl schon die Alten zu ihren Wasserbauten hydraulische Mörtel verwendet hatten wie Puzzuolane, Trass und Santorinerde, herrschte doch über das Wesen der Erhärtung dieser Bindemittel im Wasser bis zur Mitte des 18. Jahrh. völliges Dunkel, und erst John Smeaton (l. c. S. 1) war es vorbehalten, die forschende Welt auf die Ursachen der hydraulischen Erhärtung der Mörtel hinzuweisen.

Als Smeaton den zerstörten Eddystone-Leuchtthurm 1756 wieder aufbaute vermittelst eines in England gebrannten hydraulischen Mörtels, machte er die Beobachtung, dass diejenigen Kalksorten, welche nach dem Brennen einen im Wasser erhärtenden Mörtel lieferten, beim Auflösen in HNO_3 stets einen gewissen Antheil unlösl. Masse zurückliessen, welchen er für Thon und Sand erklärte. Von der Erkenntniss dieser Thatsache, dass der Thongehalt eines Kalksteines die Bedingung für die Fähigkeit des Erhärtens im Wasser ausmacht, bis zur Herstellung eines künstlichen hydraulischen Kalkes verstrich noch eine geraume Zeit; man begnügte sich, mit Hülfe der thonigen Kalksteine, wie sie in der Natur vorgefunden wurden, hydraulischen Mörtel besonders in England darzustellen (James Parker 1796) und nannte denselben englischen oder römischen Cement „Roman-Cement" mit Rücksicht darauf, dass derselbe an Güte den Puzzuolanen der Römer gleichkommen sollte.

Als die ersten Versuche, durch Brennen einer künstlichen Mischung von $CaCO_3$ und Thon Cement herzustellen, sind die zu Anfang dieses Jahrhunderts in Frankreich unternommenen und von Erfolg gekrönten Arbeiten Vicat's zu bezeichnen. Seine Erfahrungen wurden indess praktisch wenig ausgenutzt, bis es in England dem Maurer Josef Aspdin im Jahre 1824 gelang, durch Brennen einer bestimmten Mischung (l. c. S. 2) von gelöschtem Kalk und Thon bei sehr hoher T. einen vorzüglichen hydraulischen Kalk zu erzeugen, welchen er Portland-Cement nannte, weil der erhärtete Cement dem in England vielfach zu Bauten verwendeten und sehr geschätzten Portlandstein in Bezug auf Farbe und Festigkeit gleichkommen sollte. Die bald erkannten vorzüglichen Eigenschaften des neuen Mörtels bewirkten das Emporblühen einer grossen Industrie in England. Ende der vierziger Jahre wurde die Fabrikation in Frankreich (Boulogne) aufgenommen und im Jahre 1852 stellte Dr. Bleibtreu aus Stettiner Septarienthon und Wolliner Kreide den ersten Deutschen Portland-Cement her. Dies führte (gemeinschaftlich mit Consul Gutike) zur Gründung einer kleinen Versuchsanlage in Züllchow bei Stettin, welche 1855 in die Stettiner Portland-Cementfabrik (Dellbrück und Lossius) umgewandelt wurde.

Rohmaterialien. Je nach der Beschaffenheit der Rohmaterialien, als welche neben dem Thon in erster Linie $CaCO_3$ in Betracht kommt, wendet man etwas abweichende Fabrikationsmethoden, nämlich: das Schlämmverfahren, das Trockenverfahren oder eine Vereinigung beider, an. Das Hauptaugenmerk ist dabei auf eine möglichst feine Zertheilung und gleichmässige Mischung der Rohstoffe zu richten, da beim Brennen des Gemisches der Thon um so leichter aufgeschlossen wird, je vollständiger seine kleinsten Theile von den feinen Kalkpartikelchen durchdrungen sind. Sehr selten finden sich von der Natur geschaffene Gemenge, welche ohne weitere Zuschläge zu Portland-Cement gebrannt werden können; es sind als solche bekannt die Kuffsteiner (Perlmoos in Tyrol) und Staudacher Kalkmergel und die Materialien von Noworossijsk am Schwarzen Meer.

Verarbeitung der Rohstoffe. Das Schlämmverfahren oder der nasse Prozess besteht darin, dass der Kalk und der Thon in Wasser erweicht und in einer Schlämme durch ein Rührwerk mit einander vermischt werden. Dabei bleiben die Verunreinigungen des Thones durch Sand bezw. der Kreide durch Feuerstein auf dem Boden des Schlämmbassins zurück und der feine Schlamm wird nach den Absatzbehältern geführt. Nach hinlänglichem Verdunsten des Wassers wird der steife Brei entweder direkt zu Ziegeln geformt, besser aber vorher auf einem Thonschneider nochmals durchgearbeitet, da sich das Schlämmprodukt in Folge der spezifisch verschieden schweren Massetheilchen unter Umständen entmischt.

Beim Trockenverfahren werden Thon und Kalk getrocknet bezw. geröstet und in ein feines Pulver verwandelt. Die Mischung

beider geschieht am besten, nachdem die beiden Rohstoffe einzeln gemahlen sind; das in geeignetem Verhältniss gemengte Pulver wird eingesumpft, auf dem Thonschneider durchgearbeitet und zu Steinen geformt.

Beim halbnassen Prozess wird der Kalk geschlämmt und der getrocknete feingemahlene Thon in Pulverform zugesetzt, das Ganze auf dem Thonschneider gemischt und die Mischung zu Steinen geformt bezw. der getrocknete feingemahlene Kalk dem durch ein Schlämmverfahren gereinigten Thon eingemengt.

Während die Vorbereitung der Cementmischung eine verschiedenartige sein kann, ist der weitere Gang der Fabrikation überall derselbe, indem die zu Ziegeln geformte Mischung bis zur Sinterung gebrannt und zu Pulver gemahlen wird.

Das Brennen der getrockneten Cementziegel geschieht in periodischen Schachtöfen, oder in Oefen mit kontinuirlichem Betriebe, von denen der Etagenofen von Dietzsch sowie der Hoffmann'sche Ringofen am erwähnenswerthesten sind. Die Schachtöfen mit unterbrochenem Brande (Heusinger v. Waldegg, Die Kalk- und Cementbrennerei 1892. 181) sind von rundem Querschnitt und fast cylindrisch im Durchschnitt, über dem Rost etwas eingezogen. Das Ofenfutter wird aus Chamottesteinen hergestellt und ist von dem äusseren, aus gewöhnlichen Mauersteinen gebildeten Mantel durch eine Isolirschicht getrennt. Die Cementziegel werden von oben seitlich in abwechselnden Schichten mit dem Brennmaterial zugeführt; der Luftzutritt findet von unten her durch den Rost statt. Die Hitze wird bis zur Weissglut gesteigert. Der Cement ist bei vollständiger Gare gesintert und von graugrüner Farbe. Diese Oefen liefern eine erhebliche Menge nicht ausgebrannter Waare, die sich mit Wasser stark erhitzt und geringe Festigkeit annimmt. Das Brenngut muss daher sorgfältig ausgelesen und die ungaren, hellgelbgrau gefärbten Stücke müssen von Neuem gebrannt werden.

Die Oefen mit kontinuirlichem Betriebe haben vor den ersteren vor allen Dingen eine Ersparniss an Brennmaterial voraus. Neben dem Ringofen von Hoffmann (vergl. Ziegelfabrikation) hat der seiner Form nach zu den Schachtöfen gehörende Etagenofen von Dietzsch (Heusinger v. Waldegg 1892. 186) zum kontinuirlichen Brennen von Kalk und Cement die weiteste Anwendung gefunden. Die Konstruktion desselben ist aus nebenstehender Zeichnung (Fig. 154) ersichtlich. Der Betrieb des Ofens geschieht in der Weise, dass der Vorwärmer *V* durch die Füllöffnung *F* mit Cementsteinen beschickt wird. In dem Brennraum *B* und dem Kühlraum *K* sind Brennstoff und Cementsteine lagenweise über einander geschichtet. Der Ofen wird von dem unter dem Kühlraum liegenden Rost aus in Brand gebracht und von oben her, sobald die Füllung sich hinlänglich gesenkt hat, abwechselnd mit Brennmaterial und Cementsteinen beschickt. Das gar gebrannte Material, welches durch die unter dem Rost eintretende Verbrennungsluft gekühlt wird, wird von Zeit zu Zeit am Rost abgezogen. Die Brennmaterialersparniss des Dietzsch'schen Ofens hat ihren Grund einestheils in der Stetigkeit des Betriebes, anderentheils darin, dass das Brenngut sich an den abziehenden Brenngasen langsam erwärmt und dass sich die zur Verbrennung dienende Luft an den gar ge-

brannten Erzeugnissen beim Durchstreichen derselben erwärmt. Gegenüber dem Hoffmann'schen Ringofen kommen die für den Etagenofen weit niedrigeren Anlagekosten zu Gunsten des Letzteren in Betracht, welche um so mehr von Bedeutung sind, als sich die Brennkosten der beiden Oefen annähernd gleich stellen.

Der fertig gebrannte Cement wird sortirt und zunächst auf Walz- oder Brechwerken zerkleinert, dann auf Mahlgängen bezw. auf Kugel-

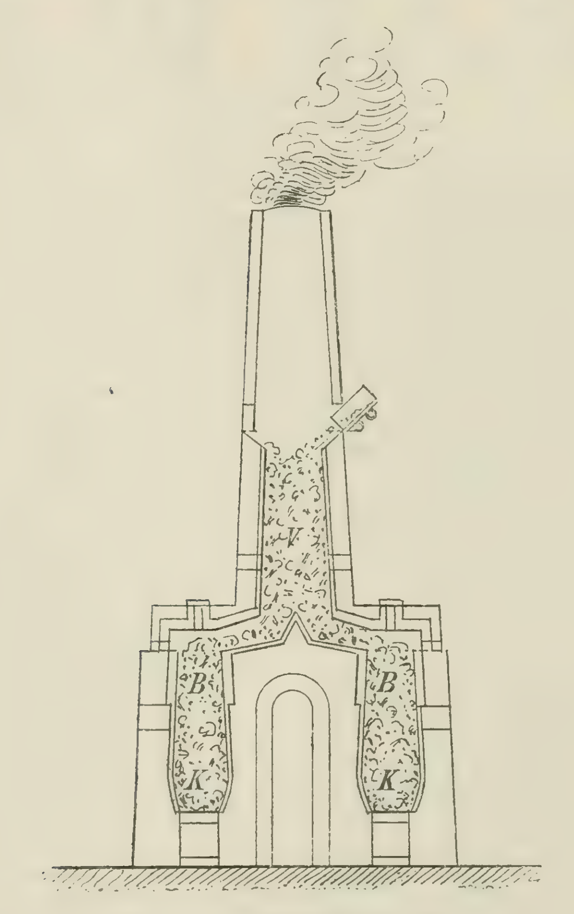


Fig. 154. Dietzsch'scher Etagenofen.

mühlen zu einem staubfeinen Pulver (trocken) gemahlen und durch Siebvorrichtungen auf die erforderliche Korngrösse gebracht. Das Cementmehl, in Fässer zu 170 kg verpackt, ist danach zum Vermauern fertig. Guter Portland-Cement verändert sich durch Lagern an trockenen Orten wenig, im Gegensatz zum Roman-Cement und hydraulischen Kalk; meistens wird er nur langsamer bindend.

Die Zusammensetzung der deutschen Portland-Cemente ist bei 33 Werken nach „Mittheilungen aus den Königl. Versuchsanstalten zu Berlin" (1883. 38; 1885. 91) in Gewichts-Prozenten folgende:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Kieselsäure	22,58	23,69	22,80	22,59	25,37	23,33	23,29	19,80	22,77	22,85	21,49	21,90	22,75	22,60	20,58	20,78	19,83
Thonerde	6,52	8,29	7,70	5,56	4,31	7,12	5,43	6,73	6,44	5,51	6,42	6,60	6,96	6,91	7,45	7,73	6,75
Eisenoxyd	2,82	2,71	3,40	3,44	3,14	2,80	2,47	3,22	2,83	2,76	3,96	3,30	2,90	2,67	2,85	4,47	2,98
Kalk	62,02	61,99	62,89	63,59	63,71	63,79	62,68	63,27	62,14	65,59	64,22	64,70	62.59	61,99	58 22	62,32	64,98
Magnesia	1,13	0,47	1,20	1,30	1,25	1,49	1,10	2,02	2,23	1,24	1,77	1,10	1,21	1,09	2,79	—	1,94
Alkalien (Kali und Natron)	2,27	0,95	1,30	1,90	0,84	} 1,42	0,85	1,48	2,16	0,92	1,34	0,80	1,53	2.13	2,35	—	0,66
Schwefelsäure	1,15	0,69	0,71	1,13	0,87		1,03	1,08	0,41	1,69	0,91	0,80	2,19	1,13	1,22	—	0,19
Glühverlust: Kohlensäure	} 1,51	0,27	—	—	—	—	} 1,42	0.23	} 0,67	—	—	} 0,80	—	1,48	2,67	1,89	1,02
Glühverlust: Wasser		0,39	—	—	—	—		0,77		—	—						
Unaufgeschlossener Rückstand	—	0,44	—	0,62	—	—	1,17	1,38	0,35	—	—	—	—	—	1,10	—	1,31

	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Kieselsäure	22,80	21,97	20,45	22,90	23,70	21,80	22,38	23,94	24,76	20,80	22,63	25,53	26,45	22,24	23,36	22,63
Thonerde	7,80	7,47	9,11	5,20	8,20	6,85	9,45	6,82	7,71	} 10,40	6,73	4,16	4,67	8,30	5,03	7,06
Eisenoxyd	3,30	2,70	3,47	2,80	3,15	4,02	2,24	3,08	2,71		4,32	3,72	2,20	3,37	2,19	2,42
Kalk	62,84	63,51	64,23	64,80	59,96	65,36	64,51	61,67	62,66	63,30	61,19	58,53	64,18	62,05	65,50	60,81
Magnesia	1,20	1,02	1,29	1,20	1,00	1,78	Spur	1,10	1,04	2,50	0,68	2,10	Spur	0,91	1,67	2,89
Alkalien (Kali und Natron)	1,30	0,96	0,78	1,05	1,05	0,19	—	0,62	0,86	—	1,90	1,82	2,15	1,58	0,85	2,83
Schwefelsäure	0,76	0,98	0,51	1,47	0,88	—	1,44	0,94	—	—	0,87	1,44	—	0,36	0,60	0,47
Glühverlust: Kohlensäure	—	} 1,57	—	—	0,26	—	—	} 1,47	0,26	2,30	1,39	2,47	—	0,25	} 0,58	0,33
Glühverlust: Wasser	—		—	—	0,70	—	—							0,94		0,60
Unaufgeschlossener Rückstand	—	—	—	—	0,80	—	—	0,36	—	—	0,58	—	—	—	0.12	—

Danach ergeben sich folgende Grenzwerthe (I), die mit denjenigen (II) von Candlot (Etude pratique sur le Ciment de Portland 1886) festgelegten für französische und ausländische Werke ziemlich genau übereinstimmen:

	I	II
Kieselsäure	19,80 bis 26,45 %	20 bis 26 %
Thonerde	4,16 „ 9,45	5 „ 10
Eisenoxyd	2,19 „ 4,47	2 „ 6
Kalk	58,22 „ 65,59	58 „ 67
Magnesia	Spuren „ 2,89	0,5 „ 3
Alkalien	0,19 „ 2,83	—
Schwefelsäure	0,19 „ 2,19	0,5 „ 2
Glühverlust	0,26 „ 2,67	—
Unaufgeschlossener Rückstand	0,12 „ 1,28	—

Eigenschaften. a) Treiben. Das Treiben oder Quellen des Cementes leitet Michaëlis von einer nachträglichen Volumvergrösserung ab (Feichtinger, Technologie der Mörtelmaterialien. 1885. 277), es ist der in Erscheinung tretende Ausdruck von Molekularspannungen. Die im Feuer gebildeten Verbindungen befinden sich beim Erkalten in einem Zwangszustande, wie ein solcher bei allen künstlich erzeugten Silikaten mehr oder weniger zu finden ist. Beim Cement gesellt sich zu dem physikalischen Spannungszustande noch ein chemischer. Der chemisch-physikalische Spannungszustand des gebrannten Cementes ist eine seiner werthvollsten Eigenschaften; sie bedingt die prompte Erstarrung und die Erhärtung des mit Wasser angerührten Cementes in erster Linie. Die geringe chemische Aktion des Wassers genügt, die innerliche Spannung der Massentheilchen so zu erhöhen und zu erregen, dass eine entsprechende Umlagerung der Moleküle im chemischen, wie im physikalischen Sinne vor sich gehen kann. Verläuft dieser Prozess der Umlagerung (Erhärtungsprozess) in der Weise, dass der durch Hydratbildung gewonnene Zusammenhang der mehr und mehr fortschreitenden Bildung und Ablagerung von Kalkhydratkrystallen einen genügenden Widerstand zu leisten nicht im Stande ist, so tritt Beeinträchtigung der Festigkeit, Zerstörung des Zusammenhanges — Treiben — ein. Die Volumbeständigkeit wird mit dem von Bauschinger konstruirten Messapparat (W. J. 1880. 507) bestimmt. Ueber den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Eigenschaften der Cemente sei bemerkt, dass ein hoher MgO-Gehalt in bis zur Sinterung gebrannten Fabrikaten zum Treiben Anlass gibt. Ein Gehalt von 3% MgO ist jedoch nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen völlig unschädlich. Thonerdereichere Rohmaterialien geben im Allgemeinen rasch bindenden, kieselsäurereichere langsam bindenden Cement; bei zu hohem Thonerdegehalt aber kommt es vor, dass die Cementklinker beim Abkühlen (nach dem Brennen) nicht „stehen“, sondern zerfallen. Ein Treiben des Cements kann auch stattfinden, wenn die Rohmaterialien nicht genügend aufbereitet waren bezw. wenn bei hohem Kalkgehalt die T. nicht hoch genug gesteigert worden (Der Portland-Cement. 1892. 26). Die Cementmasse ist in diesem Falle nicht homogen genug, und diejenigen Kalktheilchen, welche sich in Folge zu schwachen Brandes mit der Thonerde und Kieselsäure nicht verbunden haben, bilden bei der Erhärtung der Cementmasse in Folge der chemischen Bindung des H_2O unter Vergrösserung des Vol. zu rasch $Ca(OH)_2$ und sprengen in Folge dessen den bereits gewonnenen Zusammenhang, bevor die Erhärtung genügend weit vorgeschritten ist. Bei längerem Lagern an der Luft verliert sich diese Eigenschaft, weil das $Ca(OH)_2$ unter Aufnahme von Feuchtigkeit allmählich zerfällt. Bisweilen führt man rasch bindenden Cement durch Gypszusatz in langsamer bindenden über; dazu genügt ein Zusatz von 0,5 bis 2%. Ein höherer Gypszusatz bewirkt gleichfalls Aufquellen, d. h. Treiben des Cements, ist also zu verwerfen. Lässt man Cement, besonders wenn er dünn angemacht ist, schnell an der Luft austrocknen, so verliert er bisweilen an Festigkeit und wird bröcklig, eine Eigenschaft, die man an tadellosen Fabrikaten beobachten kann, wenn sie nicht sachgemass verarbeitet sind und namentlich das Feuchthalten während der ersten Zeit der Erhärtung versäumt worden ist.

b) Erhärten, Abbinden, Festigkeit, Abnutzbarkeit. Mit dem Vorgange der Erhärtung der Mörtel, im Besonderen der Cemente, haben sich die verschiedensten Forscher beschäftigt. Den beim Erhärten des hydraulischen Mörtels

stattfindenden chemischen Prozess hat zuerst Fuchs (Fehling, Handwörterb. 1875. 2. 482) zu erklären versucht. Nach ihm beruht die Erhärtung wesentlich auf einer chemischen Verbindung zwischen aufgeschlossener Kieselerde und Kalkhydrat, welche unter dem Einfluss des Wassers allmählich erfolgt. Er erhitzte eine Mischung von 3 Thln. feingepulvertem Quarz und 1 Thl. Kalk vor dem Gebläse bis zur beginnenden Verglasung, zerkleinerte und pulverisirte die Masse, mischte sie mit Kalk im Verhältniss von 6 : 1 und brachte sie unter Wasser. Nach Verlauf von fünf Monaten war die Masse vollkommen fest wie Marmor. An die Stelle von Kieselsäure können verschiedene Silikate, namentlich Thone, treten, welche nach dem Brennen, wodurch sie aufgeschlossen und dem Kalk zugänglich werden, gepulvert und mit Wasser angemacht unter chemischer Bindung des Wassers erhärten. Fuchs wies auch zuerst nach, dass aus allen hydraulischen Mörteln durch Säuren Kieselsäure in gallertartigem Zustande ausgeschieden wird. Pettenkofer (D. **113**. 351) erklärte 1849 die Erhärtung aller hydraulischen Mörtel, auch der Portland-Cemente, nach der Theorie von Fuchs; dagegen nimmt er an, dass der Grad der Erhärtung nicht sowohl von der Quantität als von der chemischen Zusammensetzung des Thones und von dem Kohärenzzustande des Cementes abhänge. Ebenso wie der natürlich vorkommende Opal ein härteres hydraulisches Erzeugniss liefere, als die gefällte pulverige Kieselsäure, so würden auch die verschiedenen Silikate, je dichter und kohärenter sie seien, einen um so festeren hydraulischen Mörtel liefern. Für die Güte der hydraulischen Kalke bezw. Cemente falle daher das Gewicht eines Kubikfusses des gepulverten Materials in's Gewicht. Feichtinger (Technologie der Mörtelmaterialien. **1885**. 217) tritt im Wesentlichen den Ansichten von Fuchs und Pettenkofer bei und nimmt bei der Erhärtung der hydraulischen Mörtel im Wesentlichen drei chemische Wirkungen an, ohne die ein vollkommenes Erhärten der hydraulischen Mörtel nicht eintreten kann. Diese sind: 1. die Hydratisirung der Silikate, Kieselerde und des Aetzkalkes; 2. die Verbindung der Silikate und der Kieselsäure mit Kalkhydrat und 3. die Ueberführung des überschüssigen Kalkhydrates in kohlensauren Kalk. Durch das erste Moment erfolgt das Anziehen oder Abbinden, d. h. die hydraulischen Mörtel gewinnen dadurch so viel Zusammenhang, dass sie im Wasser nicht mehr zerfallen; durch das zweite erlangen sie die dem Kohärenzzustande der Kieselsäure oder des Silikates entsprechende Festigkeit und Härte, welche durch das dritte Moment noch gesteigert und zum Abschluss gebracht wird. Hauenschild (Notizblatt 1879. **15**. 182) bespricht die physikalischen Vorgänge beim Erhärten der Mörtel und hebt hervor, dass man nach den Versuchen von Schott Eingriffe in die Konstitution des Cementes machen kann, ohne ihre Kittkraft aufzuheben, dass daher eine typische Verbindung dem Cement seine Eigenschaften nicht verleihen könne, vielleicht sei das Wesen der Verkittung eine Colloidalwirkung oder Flächenattraktion (Knapp). Nach Knapp (Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873. **3**. 588) hängt die normale Erhärtung der hydraulischen Produkte 1. davon ab, dass überhaupt Wasser gebunden wird; 2. dass dabei keine merkliche Wärme entwickelt wird, dass der Prozess langsam vor sich geht; 3. von der Menge des Wassers, welches gebunden wird; 4. von der Menge des beim Anmachen des gepulverten Cementes verwendeten Wassers; 5. von dem Korn der gepulverten Masse; 6. von der Zeit der Einwirkung des Wassers; 7. von dem mechanischen, der Ausdehnung entgegenwirkenden Widerstande; 8. von der Raumerfüllung und dem Volumgewichte. Den Ausführungen Knapp's schliesst sich im Allgemeinen auch Erdmenger (Thonind.-Ztg. 1879. 3 4 und 171) an.

Als Ergebniss dieser mannigfachsten Forschungen über die Art der Erhärtung lässt sich als unbestritten hinstellen, dass der Portland-Cement beim Erhärten Wasser in chemischer Verbindung aufnimmt (Der Portland-Cement. **1892**. 21), ferner, dass er bei der Erhärtung im Wasser etwas von seinen Bestandtheilen an dieses abgibt, nämlich die Alkalien und geringe Mengen von Kalk und Kieselsäure, bezw. dass bei der Erhärtung an der Luft ein grosser Theil des Kalkes in kohlensauren Kalk übergeht. Beide Vorgänge tragen zur Verkittung und somit zur Vermehrung der Festigkeit bei. Gleichzeitig sind günstige mechanische Bedingungen für die Versteinerung nöthig. Das Erhärten des Cements zerfällt in zwei Phasen: a) das Abbinden und b) das eigentliche Erhärten. Ist die Erhärtung des Cements so weit vorgeschritten, dass er sich mit dem Fingernagel nicht mehr leicht eindrücken lässt, so hat er „abgebunden“ (Bindezeit). Nach den „Normen“ unterscheidet man rasch bindende und langsam bindende Fabrikate, d. h. letztere gebrauchen

2 Stunden oder länger zum Abbinden. Während des Abbindens beobachtet man immer eine T.-Erhöhung (bei rasch bindenden Cementen bis zu 10° und mehr), namentlich beim Anmachen grösserer Quantitäten auf einmal. Nach Le Chatelier (Thonind.-Ztg. 1892. **16**. 1032; Ch. Z. Rep. 1892. **16**. 342) wird das Erhärten des Cements im Wesentlichen durch die Umwandlung eines basischen Calciumsilikates mit H_2O in das wasserhaltige Silikat $CaO, SiO_2, 2{,}5\,H_2O$ und $Ca(OH)_2$ herbeigeführt. Der Vorgang vollzieht sich nach der Formel:

$$(CaO)_3SiO_2 + Aq = CaO, SiO_2, 2{,}5\,H_2O + 2\,(CaO)H_2O.$$

Untergeordnet scheint sich noch ein basisches Calciumaluminat zu bilden, dessen schnelle Hydratation wahrscheinlich einen Einfluss auf die Schnelligkeit des Abbindens bei verschiedenen Cementen ausübt, entsprechend der Formel:

$$(CaO)_3Al_2O_3 + CaO, H_2O + Aq = (CaO)_4Al_2O_3, 12\,H_2O.$$

Ein Zerfall des Cements kann nach Le Chatelier (l. c.) durch die Gegenwart des Silikates $(CaO)_2SiO_2$ herbeigeführt werden, welches nach Beobachtungen desselben in zwei dimorphen Modifikationen kryst., deren eine sich beim Erstarren aus dem Schmelzfluss bildet und beim Erkalten unter Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten in die andere übergeht. Manche Stoffe verzögern oder beschleunigen das Abbinden des Cements; die Alkalien (Kali, Natron, Soda) beschleunigen das Abbinden, während Gypszusatz es verzögert. Verwendet man zum Anmachen des Cements anstatt Süsswasser Meerwasser, so wird das Abbinden des Cements verlangsamt, da sich das $MgCl_2$ und $MgSO_4$ des Meerwassers mit dem Kalk des Cements zu $CaCl_2$ und $CaSO_4$ umsetzt. Reichere $CaCl_2$-Lsgn. scheinen dagegen nach den Untersuchungen von E. Candlot (Ch. Z. Rep. 1891. **15**. 200) ein schnelleres Abbinden zu bewirken, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

$CaCl_2$-Lsg. in Gramm auf 1 Liter.	Dauer des Abbindens des reinen Cements I.				II.			
2	—	Stunde	5	Min.	1	Stunde	—	Min.
5	—	„	8	„	10	„	—	„
10	—	„	18	„	10	„	—	„
20	1	„	—	„	12	„	—	„
40	4	„	35	„	8	„	—	„
60	3	„	20	„	6	„	—	„
100	—	„	3	„	—	„	20	„
200	—	„	3	„	—	„	9	„
300	—	„	2	„	—	„	8	„

Von grossem Einfluss auf das schnellere oder langsamere Abbinden des Cements ist die Höhe der T. der Luft und des Anmachewassers; durch Anwendung von warmem Anmachewasser kann man langsam bindenden Cement schnell bindend machen. Ebenso bindet steif angemachter Cement schneller als der mit viel Wasser bereitete. Durch längeres Lagern werden die Cemente in der Regel langsam bindend, doch beobachtet man auch das Gegentheil (Thonind.-Ztg. 1893. **17**. 115; Ch. Z. Rep. 1893. **17**. 71). Der rascher bindende Cement ist dagegen meist nicht das rascher erhärtende Material.

Die vielfach verbreitete Ansicht, dass der Portland-Cement durch Ueberfeuern todt gebrannt werde, bestreitet Michaelis (Thonind.-Ztg. 1892. **16**. 403; Ch. Z. Rep. 1892. **16**. 190) mit Recht. Der geschmolzene Cement kann jedoch in Folge seiner geschlosseneren Struktur und wegen seines geringeren Alkaligehaltes langsamer abbinden. Ein Todtbrennen tritt nur ein, wenn sich 1. durch Aufnahme von Asche oder Bestandtheilen aus dem Mauerwerk saure obsidianartige Glasflüsse bilden, welche beim Pulvern ein grauweisses, nicht erhärtendes Mehl geben, oder 2. in Folge des Eindringens (Thonind.-Ztg. 1893. **17**. 213) von nicht hineingehörigen Sauerstoffsäuren, oder 3. entweder durch Verdrängung der Thonerde aus der Verbindung mit Kalk durch Kieselerde oder in Folge Verdrängung der Kieselerde ihrerseits bei noch höherer T. durch das allmähliche Anwachsen der sauren Eigenschaften der Thonerde und des Fe_2O_3 und die daraus folgende Bildung von Dicalciumsilikat und damit das Zerfallen.

Von bedeutendem Einfluss auf das Erhärten des Cements ist seine Feinheit (Mahlung), da die feinsten Theilchen desselben dem Einflusse des H_2O weit leichter als die grobkörnigen zugänglich sind. Bei feinerer Mahlung kann ein und derselbe Cement erheblich leistungsfähiger sein als grobkörniges Pulver bei gleich scharfem Brennen. Diejenigen Körnchen, welche ein Sieb von 5000 Maschen auf 1 qcm passirt haben, sind am stärksten bindend; indessen ist ein gröber gemahlener

scharfgebrannter Cement einem feiner gemahlenen schwachgebrannten Fabrikat vorzuziehen. Der Portland-Cement erhärtet im H_2O wie an der Luft, wird aber beim Erhärten an der Luft meistens fester; die grösste Festigkeit erlangt derselbe, wenn er nach dem Abbinden abwechselnd der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Die Erhärtung nimmt in den ersten Tagen nach dem Abbinden schnell zu, dann langsamer; einen Abschluss erreicht sie erst nach Verlauf mehrerer Jahre. Bei dem nach den „Normen" hergestellten Cementmörtel (1 Cement auf 3 Sand) beträgt nach Verlauf von 28 Tagen die Druckfestigkeit durchschnittlich das Zehnfache der Zugfestigkeit.

Die von Sympher vorgeschlagene Anwendung eines Kollergangs zum Mischen des Cementmörtels (beispielsweise bei den Arbeiten an der Holtenauer Schleuse am Nord-Ostsee-Kanal in Anwendung) bewirkt bedeutend erhöhte Festigkeiten, so dass sogar ein Cement-Kalkmörtel aus 1 Thl. Cement, 0,5 Thln. Fettkalk und 4 Thln. Sand mindestens ebenso hohe Festigkeit erlangt als ein auf der Trommel gemischter, aus 1 Thl. Cement und 3 Thln. Sand bestehender Mörtel (Thonind.-Ztg. 1892. **16**. 533; Ch. Z. Rep. 1892. **16**. 221). Der Cement-Kalkmörtel obiger Zusammensetzung auf dem Kollergang gemischt hat sich bis jetzt (1¾ Jahre lang) als volumbeständig gezeigt, während im Allgemeinen ein hoher Kalkgehalt (freier Kalk) das Treiben bekanntlich befördert.

Die Abnutzbarkeit der Cemente und Cementmörtel ist beim Erhärten an der Luft grösser als beim Erhärten unter H_2O; ebenso ist die Abnutzung des reinen Cements grösser als diejenige mit geringem Sandzusatz. Erst mit erhöhtem Sandgehalt wächst die Abnutzbarkeit des Mörtels. Die geringste Abnutzbarkeit besitzt eine Mischung aus 1 Thl. Cement und 1 Thl. Sand, durchschnittlich beträgt sie nach Böhme (Thonind.-Ztg. 1891. **14**. 233):

für reinen Cement	4,7 cm
„ 1 Thl. Cement + 1 Thl. Sand	1,7
„ 1 „ „ + 2 „ „	1,9
„ 1 „ „ + 3 „ „	3,6
„ 1 „ „ + 4 „ „	5,9
„ 1 „ „ + 5 „ „	13,8

Der Einwirkung von Frost unterliegt Portland-Cement in geringerem Maasse als die übrigen hydraulischen Bindemittel. Tritt der Frost nach dem Abbinden ein, so ist er ohne Einfluss; beginnt es während des Abbindens zu frieren, so ist seine Einwirkung besonders bei reichlichem Zusatz von H_2O zum Mörtel nachtheilig. Im Allgemeinen verzögert der Frost im Gegensatz zur Anwendung von warmem H_2O das Abbinden und Erhärten des Cementmörtels (Mitth. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin **1889**. 43); um dem Einfluss der Kälte entgegenzuwirken, erwärmt man H_2O und Sand bei der Bereitung des Mörtels und vermeidet zu reichlichen Zusatz von H_2O. Rasch bindender Cement widersteht der Einwirkung von Frost besser als langsam bindende Materialien. Die anfangs geringere Festigkeit von bei Frost hergestelltem Cementmörtel gleicht sich im Laufe der Zeit aus. Verputzarbeiten mit Cementmörtel und Reiben und Poliren des Verputzes bei Frostwetter ist erfahrungsgemäss zu vermeiden.

Verhalten gegen Säuren. Von Säuren wird der pulverförmige wie der erhärtete Cement bald zerstört, ersterer zersetzt sich theilweise sogar schon bei fortgesetztem Schütteln mit H_2O. Am schnellsten wird der Cement von solchen Säuren angegriffen, welche mit dem Kalk lösl. Salze bilden, während z. B. H_2SO_4 weniger schädlich wirkt, weil das sich auf der Oberfläche ablagernde, schwer lösl. $CaSO_4$ das Eindringen der Säure verringert. Mineralöle sind ohne wesentlichen Einfluss auf Cement, fette Oele bilden dagegen mit dem Kalk des Cements Kalkseifen und zerstören den Cementputz. Zur Beseitigung dieser Einflüsse hat man für Oel-, Melasse- oder Weincisternen mit Erfolg einen Anstrich mit Kessler'schen Fluaten versucht. Diese Fluo-Silikate setzen sich mit dem Kalk einerseits und ihre Basen mit der betreffenden sauren Flüssigkeit andererseits zu unlösl. Verbindungen um (Thonind.-Ztg. 1892. **16**. 852).

Um auf dem Cementverputz Oelfarbenanstrich herzustellen, wird die zu streichende Fläche zuvor mit Wasserglas oder Fluaten abgewaschen. Die Wirkung des Wasserglases ist nach Michaëlis die, mit dem kaustischen Kalk in der äusseren Kruste kieselsauren Kalk zu erzeugen und durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure, welche sich des mit der Kieselsäure verbundenen Alkalis bemächtigt, Kieselsäure in den äusseren Poren abzuscheiden, welcher neben ihrer Unlöslichkeit verkittende Eigenschaften zukommen (Feichtinger, Mörtel-

materialien 1885. S. 351). Auch das Tränken des Cementverputzes mit Zinkvitriol (D.R.P. Nr. 14439) ist vorgeschlagen worden.

Dobrzynsky untersuchte die Einwirkung der Chloride von Mg, Ba, Na und NH_4 auf Cement und fand die Zugfestigkeit des Cementmörtels (1 Cement : 3 Sand) durch $BaCl_2$-Lsgn. wesentlich gesteigert, während NaCl und NH_4Cl eine Verminderung der Festigkeit (wahrscheinlich in Folge Bildung von weniger hartem Natrium- bezw. Ammoniumsilikat) bewirkten.

So betrug die Zugfestigkeit in kg für 1 qcm

	nach 7 Tagen						
bei 1 Cement + 3 Sand	. . . . 9,75 kg						
„ 1 „ + 3 „	mit	1	2	3	4	5	6 % $BaCl_2$
		10,50	10,50	12,60	12,75	12,75	13,25 kg
	nach 28 Tagen						
bei 1 Cement + 3 Sand	. . . . 12,83 kg						
„ 1 „ + 3 „	mit	1	2	3	4	5	6 % $BaCl_2$
		13,5	13,5	14,75	14,75	15,0	15,25 kg

Aus diesem Verhalten ist der Schluss berechtigt, dass sich BaO gegen Kieselsäure und Thonerde ähnlich dem Kalk verhält und eine dem Calciumsilikat analoge Verbindung mit hydraulischen Eigenschaften und von grösserer Härte als letztere liefert (Thonind.-Ztg. 1892. **16**. 64; Ch. Z. Rep. 1892. **16**. 86. Vergl. auch Aron, Notizblatt 1872. **8**. 293).

Spezifisches Gewicht. Von besonderem Werth für die Beurtheilung der Reinheit des Portland-Cements ist sein hohes SG., welches je nach dem Grade des Brandes und seines Gehaltes an Kalk zwischen 3,12 und 3,25 schwankt. Durch längeres Lagern kann dasselbe in Folge Aufnahme von Feuchtigkeit und CO_2 unter 3,1 sinken; durch Ausglühen kann ein derartig lange gelagerter Cement aber fast wieder auf sein ursprüngliches SG. gebracht werden.

Zusätze zum Portland-Cement. Das Vermischen des für den Handel vorbereiteten Cementmehls mit billigeren, dem Portland-Cement an Farbe und Schwere nahe kommenden Stoffen, wie Hochofenschlacken, Trass, Thonschiefer, hydraulischem Kalk u. s. w. ist unstatthaft, weil die Güte des Fabrikates dadurch nicht unbeeinflusst bleibt. Der Vorstand des Vereins deutscher Portland Cementfabrikanten macht es daher seinen Mitgliedern zur Pflicht (Der Portland-Cement **1892**. 34), unter der Bezeichnung „Portland-Cement" nur ein Erzeugniss in den Handel zu bringen, welches dadurch entsteht, dass eine innige Mischung von kalk- und thonhaltigen Stoffen als wesentlichen Bestandtheilen bis zur Sinterung gebrannt und bis zur Mehlfeinheit zerkleinert wird. Zusätze zur Regelung der Abbindezeit sind bis zur Höhe von 2 % zulässig, ebenso Beimischungen von Mineralfarbe für die Herstellung farbiger Platten und decorativer Verputzarbeiten. Dieselben verringern (vornehmlich die Ockerarten) mehr oder weniger die Festigkeit des Cements; eine Ausnahme macht allein das Ultramarin (Der Portland-Cement **1892**. 33), welches etwa 70 % in Säure lösl. Kieselsäure und Thonerde enthält und cementartig erhärtet, indem es sich mit dem $Ca(OH)_2$ des Cements verbindet.

Cementprüfung. Die Reinheit des Cementmehls bietet noch keine Gewähr für seine Brauchbarkeit, da sie über die Auswahl der Rohmaterialien, die innige Mischung derselben, die Gleichmässigkeit des Brandes, die erforderliche Sinterung u. s. w. keinen Aufschluss gibt. Es ist für die Erkennung des Werthes des Fabrikates daher eine spezielle Prüfung nothwendig. Dieselbe erstreckt sich auf die Ermittelung der Bindezeit, Volumbeständigkeit, Feinheit der Mahlung, Zugfestigkeit und Druckfestigkeit und ist als Normenprobe bekannt. Die „Normen" sind in Preussen seit dem 10. November 1878 und in revidirter Form seit dem 28. Juli 1887 in Kraft (Der Portland-Cement **1892**. 36); sie wurden gleichzeitig von den übrigen deutschen Staaten angenommen und haben auch ausserdeutschen Staaten, welche eine Cementprüfung eingeführt haben (Oesterreich, Schweiz, Russland etc.), im Wesentlichen als Vorbild gedient.

Die Bestimmungen sind im Wesentlichen folgende:

1. Verpackung und Gewicht. In der Regel soll Portland-Cement in Normalfässern von 180 kg brutto und etwa 170 kg netto und in halben Normalfässern von 90 kg brutto und etwa 83 kg netto verpackt werden. Das Bruttogewicht soll auf den Fässern verzeichnet sein. Wird der Cement in Fässern von anderem Gewicht oder in Säcken verlangt, so muss das Bruttogewicht auf diesen

Verpackungen ebenfalls durch deutliche Aufschrift kenntlich gemacht werden. Streuverlust, sowie etwaige Schwankungen im Einzelgewicht können bis zu 2% nicht beanstandet werden. Die Fässer und Säcke sollen ausser der Gewichtsangabe auch die Firma oder die Fabrikmarke der betreffenden Fabrik mit deutlicher Schrift tragen. Da in den letzten Jahren hiervon mehrfach abgewichen war, so hat der Verein Deutscher Portland-Cementfabrikanten in jüngster Zeit Folgendes beschlossen: Vom 1. Januar 1895 ab darf für das Gebiet des Deutschen Reiches mit Ausschluss der deutschen Colonien Portland-Cement — abgesehen von Säcken — nur noch in Normalpackung, d. h.

in ganzen Fässern zu 180 kg brutto
„ halben „ „ 90 „ „
„ viertel „ „ 45 „ „

geliefert werden. Ausserhalb der Normalpackung ist jedoch die von früher her in einzelnen Gegenden Deutschlands übliche grössere Packung in Fässern zu 200 kg brutto zulässig. Jedes Fass hat die Bezeichnung der Fabrik zu tragen und ist mit genauer Gewichtsangabe zu versehen (Thonind.-Ztg. 1894. **18.** 429).

2. Bindezeit. Je nach Art der Verwendung kann Portland-Cement langsam oder rasch bindend werden. Als langsam bindend sind solche Cemente zu bezeichnen, welche erst in 2 Stunden oder in längerer Zeit abbinden.

3. Volumbeständigkeit. Portland-Cement soll volumbeständig sein. Als entscheidende Probe soll gelten, dass ein auf einer Glasplatte hergestellter und vor Austrocknung geschützter Kuchen aus reinem Cement, nach 24 Stunden unter H_2O gelegt, auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen darf.

4. Feinheit der Mahlung. Portland-Cement soll so fein gemahlen sein, dass eine Probe desselben auf einem Sieb von 900 Maschen auf 1 qcm höchstens 10% Rückstand hinterlässt. Die Drahtstärke des Siebes soll die Hälfte der Maschenweite betragen.

5. Festigkeitsproben. Die Bindekraft von Portland-Cement soll durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Die Prüfung soll auf Zug- und Druckfestigkeit nach einheitlicher Methode geschehen, und zwar mittelst Probekörper von gleicher Gestalt und gleichem Querschnitt und mit gleichen Apparaten. Daneben empfiehlt es sich, auch die Festigkeit des reinen Cements festzustellen. Die Zerreissungsproben sind an Probekörpern von 5 qcm Querschnitt der Bruchfläche, die Druckproben an Würfeln von 50 qcm Fläche vorzunehmen.

Begründung zu 5. Da man erfahrungsgemäss aus den mit Cement ohne Sandzusatz gewonnenen Festigkeitsergebnissen nicht einheitlich auf die Bindefähigkeit zu Sand schliessen kann, namentlich wenn es sich um Vergleichung von Portland-Cementen aus verschiedenen Fabriken handelt, so ist es geboten, die Prüfung von Portland-Cement auf Bindekraft mittelst Sandzusatz vorzunehmen.

Die Prüfung des Cements ohne Sandzusatz empfiehlt sich namentlich dann, wenn es sich um den Vergleich von Portland-Cementen mit gemischten Cementen und anderen hydraulischen Bindemitteln handelt, weil durch die Selbstfestigkeit die höhere Güte bezw. die besonderen Eigenschaften des Portland-Cements, welche den übrigen hydraulischen Bindemitteln abgehen, besser zum Ausdruck gelangen, als durch die Probe mit Sand.

Obgleich das Verhältniss der Druckfestigkeit zur Zugfestigkeit bei den hydraulischen Bindemitteln ein verschiedenes ist, so wird doch vielfach nur die Zugfestigkeit als Werthmesser für verschiedene hydraulische Bindemittel benutzt. Dies führt jedoch zu einer unrichtigen Beurtheilung der letzteren. Da ferner die Mörtel in der Praxis in erster Linie auf Druckfestigkeit in Anspruch genommen werden, so kann die massgebende Festigkeitsprobe nur die Druckprobe sein.

Um die erforderliche Einheitlichkeit bei den Prüfungen zu wahren, wird empfohlen, derartige Apparate und Geräthe zu benutzen, wie sie bei der Königlichen Prüfungsstation in Berlin-Charlottenburg in Gebrauch sind.

6. Zug- und Druckfestigkeit. Langsam bindender Portland-Cement soll bei der Probe mit 3 Gew.-Thln. Normalsand auf 1 Gew.-Thl. Cement nach 28 Tagen Erhärtung — 1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser — eine Minimalzugfestigkeit von 16 kg pro 1 qcm haben. Die Druckfestigkeit soll mindestens 160 kg pro 1 qcm betragen.

Bei schnell bindenden Portland-Cementen ist die Festigkeit nach 28 Tagen im Allgemeinen eine geringere, als die oben angegebene. Es soll deshalb bei Nennung von Festigkeitszahlen stets auch die Bindezeit angegeben werden.

Beschreibung der Proben zur Ermittelung der Zug- und Druckfestigkeit. Da es darauf ankommt, dass bei Prüfung desselben Cements an verschiedenen Orten übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden, so ist auf die genaue Einhaltung der im Nachstehenden gegebenen Regeln ganz besonders zu achten.

Zur Erzielung richtiger Durchschnittszahlen sind für jede Prüfung mindestens 10 Probekörper anzufertigen.

Anfertigung der Cement-Sand-Proben. Zugproben. Die Zugprobekörper können entweder durch Handarbeit oder durch maschinelle Vorrichtungen hergestellt werden.

a) Handarbeit. Man legt auf eine zur Anfertigung der Proben dienende Metall- oder starke Glasplatte 5 mit Wasser getränkte Blättchen Fliesspapier und setzt auf diese 5 mit Wasser genetzte Formen. Man wägt 250 g Cement und 750 g trockenen Normalsand ab und mischt beides in einer Schüssel gut durcheinander. Hierauf bringt man 100 ccm = 100 g reines süsses Wasser hinzu und arbeitet die ganze Masse 5 Min. lang tüchtig durch. Mit dem so erhaltenen Mörtel werden die Formen unter Eindrücken auf einmal so hoch angefüllt, dass sie stark gewölbt voll sind. Man schlägt nun mittelst eines eisernen Spatels von 5 auf 3 cm Fläche, 35 cm Länge und im Gewicht von etwa 250 g den überstehenden Mörtel anfangs schwach und von der Seite her, dann immer stärker, so lange in die Formen ein, bis derselbe elastisch wird und an seiner Oberfläche sich Wasser zeigt. Ein bis zu diesem Zeitpunkt fortgesetztes Einschlagen von etwa 1 Min. pro Form ist unbedingt erforderlich. Ein nachträgliches Aufbringen und Einschlagen von Mörtel ist nicht statthaft, weil die Probekörper aus demselben Cement an verschiedenen Versuchsstellen gleiche Dichten erhalten sollen. Man streicht nun das die Form Ueberragende mit einem Messer ab und glättet mit demselben die Oberfläche. Man löst die Form vorsichtig ab und setzt die Probekörper in einen mit Zink ausgeschlagenen Kasten, der mit einem Deckel zu bedecken ist, um ungleichmässiges Austrocknen der Proben bei verschiedenen Wärmegraden zu verhindern. 24 Stunden nach der Anfertigung werden die Probekörper unter Wasser gebracht und man hat nur darauf zu achten, dass dieselben während der ganzen Erhärtungsdauer vom Wasser bedeckt bleiben.

b) Maschinenmässige Anfertigung. Nachdem die mit dem Füllkasten versehene Form auf der Unterlagsplatte durch die beiden Stellschrauben festgeschraubt ist, werden für jede Probe 180 g des wie in a hergestellten Mörtels in die Form gebracht und wird der eiserne Formkern eingesetzt. Man gibt nun mittelst des Schlagapparates von Böhme mit dem Hammer von 2 kg 150 Schläge auf den Kern. Nach Entfernung des Füllkastens und des Kerns wird der Probekörper abgestrichen und geglättet, sammt der Form von der Unterlagsplatte abgezogen und im übrigen behandelt wie unter a.

Bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften geben Handarbeit und maschinenmässige Anfertigung gut übereinstimmende Ergebnisse. In streitigen Fällen ist jedoch die maschinenmässige die massgebende.

Druckproben. Um bei den Druckproben an verschiedenen Versuchsstellen zu übereinstimmenden Ergebnissen zu gelangen, ist maschinenmässige Anfertigung erforderlich. Man wiegt 400 g Cement und 1200 g trockenen Normalsand ab, mischt beides in einer Schüssel gut durcheinander, bringt 160 ccm = 160 g Wasser hinzu und arbeitet den Mörtel 5 Min. lang tüchtig durch. Von diesem Mörtel füllt man 860 g in die mit Füllkasten versehene und auf die Unterlagsplatte aufgeschraubte Würfelform. Man setzt den eisernen Kern in die Form ein und gibt auf denselben mittelst des Schlagapparats von Böhme mit dem Hammer von 2 kg 150 Schläge. Nach Entfernung des Füllkastens und des Kerns wird der Probekörper abgestrichen und geglättet, mit der Form von der Unterlagsplatte abgezogen und im übrigen behandelt wie unter a.

Anfertigung der Proben aus reinem Cement. Man ölt die Formen auf der Innenseite etwas ein und setzt dieselben auf eine Metall- oder Glasplatte (ohne Fliesspapier unterzulegen). Man wiegt nun 1000 g Cement ab, bringt 200 g = 200 ccm Wasser hinzu und arbeitet die Masse (am besten mit einem Pistill) 5 Min. lang durch, füllt die Formen stark gewölbt voll und verfährt wie unter a. Die Formen kann man jedoch erst dann ablösen, wenn der Cement genügend erhärtet ist.

Da beim Einschlagen des reinen Cements Probekörper von gleicher Konsistenz erzielt werden sollen, so ist bei sehr feinem oder bei rasch bindendem Cement der Zusatz von Wasser entsprechend zu erhöhen.

Der angewandte Zusatz von Wasser ist bei Nennung der Flüssigkeitszahlen stets anzugeben.

Behandlung der Proben bei der Prüfung. Alle Proben werden sofort bei der Entnahme aus dem Wasser geprüft. Da die Zerreissungsdauer von Einfluss auf das Resultat ist, so soll bei der Prüfung auf den Zug die Zunahme der Belastung während des Zerreissens 100 g pro Sekunde betragen. Das Mittel aus den zehn Zugproben soll als die massgebende Zugfestigkeit gelten.

Bei der Prüfung der Druckproben soll, um einheitliche Ergebnisse zu wahren, der Druck stets auf zwei Seitenflächen der Würfel ausgeübt werden, nicht aber auf die Bodenfläche und die bearbeitete obere Fläche. Das Mittel aus den zehn Proben soll als die massgebende Druckfestigkeit gelten.

Chemische Untersuchung. In HCl ist der Cement zum grössten Theil lösl.; bei chemischen Untersuchungen ist es daher im Hinblick auf die Genauigkeit der Bestimmung von MgO (Thonind.-Ztg. 1893. **17.** 1085: „Zur Analyse des Portland-Cements mit besonderer Berücksichtigung der Magnesiabestimmung". Von A. Heiser) zweckmässiger, den Cement mit HCl aufzuschliessen, als ihn mit Alkalikarbonat zu zersetzen, weil die Löslichkeit der phosphorsauren Ammoniakmagnesia in den beträchtlichen Mengen der Kali- und Natronsalze das Resultat der Bestimmung von MgO beeinträchtigen würde. Ferner bleiben beim blossen Aufschliessen mit HCl etwaige Schlacken, welche meistentheils Thonerde, Fe, Kalk und MgO enthalten, ungelöst. Man verfährt daher so, dass man das Cementmehl mit dest. H_2O anfeuchtet, noch einige Kubikcentimeter desselben hinzuthut, darauf konz. HCl zusetzt, digerirt und den unlösl. Rückstand für sich besonders bestimmt. Der weitere Gang der Analyse ist dem der Thonanalyse (vgl. diese) analog.

Cementmörtel. Die Zusammensetzung des Cementmörtels unterliegt je nach der Art seiner Verwendung gewissen Schwankungen: so verwendet man (Der Portland-Cement **1892.** 61, 65 ff.) 1 bis 2 Thle. Sand auf 1 Thl. Cement, wo es auf sehr hohe Festigkeit, Widerstand gegen Abnutzung (Fussbodenbelag) oder Wasserdichtigkeit ankommt; 3 bis 4 Thle. Sand auf 1 Thl. Cement für Fundamente, Betonirungen, Kunststeine, Mauerwerk u. s. w.

Für Arbeiten, bei welchen eine Festigkeit von 5 Thln. Sand und mehr auf 1 Thl. Cement genügt, würde die Anwendung von reinem Cement einen zu kurzen Mörtel liefern; in derartigen Fällen gibt man einen Zuschlag von Fettkalk oder gut gelöschtem hydraulischem Kalk; folgende Mischungen haben sich in der Praxis bewährt:

1 Thl. Cement,	5 Thle. Sand,	0,5 Thle. Kalkteig oder hydraul. Kalk.
1 „ „	6—7 „ „	1 „ „ „ „ „
1 „ „	8 „ „	1,5 „ „ „ „ „
1 „ „	10 „ „	2 „ „ „ „ „

Cement-Kalkmörtel. Die Cement-Kalkmörtel sind für die volle Ausnutzung guten Portland-Cements von hoher wirthschaftlicher Bedeutung; sie erhärten ebenfalls schnell und dauernd und sind volumbeständig. Man benutzt sie sowohl als Luft- wie als Wassermörtel. In letzterem Falle ist zu berücksichtigen, dass die Wasserdichtigkeit um so grösser, je fetter die Mischung ist. Nach Versuchen von Dyckerhoff (Prot. d. Vereins deutscher Cementfabrikanten **1882.** 43, 44) sind folgende Mörtelmischungen in einer 15 mm starken Schicht alsbald nach der Herstellung wasserdicht:

1 Thl. Cement,	1 Thl. Sand,	0 Thle. Kalkteig.
1 „ „	2 Thle. „	0,5 „ „
1 „ „	3 „ „	1 Thl. „
1 „ „	5 „ „	1,5 Thle. „
1 „ „	6 „ „	2 „ „

Beton. Eine hervorragende Bedeutung hat der Cement in Verbindung mit zerschlagenen Steinen (Schotter) und grobem Kies als sogen. Beton oder englische Concretmasse gefunden. Man verwendet denselben als frische Schüttung in nicht erhärtetem Zustand (Stampf- oder Gussbeton) oder als schon erhärtete Betonblöcke zu Fundirungen bei Wasserbauten oder bei feuchtem Untergrund, zur Herstellung von grossen Bassins, Gährbottichen, Kanalisationen, Silos und hat sogar ganze Gebäude ohne Fugen aus demselben aufgeführt, indem man den Beton durch Guss und Stampfen in die geeignete Form gebracht hat (vergl. weiter unten „Kunststeine und Kitte").

Entwickelung der Cementindustrie. Statistisches. Die Herstellung von Portland-Cement blieb bis zu Anfang der sechziger Jahre im Wesentlichen auf England beschränkt und hatte namentlich in Deutschland gegenüber dem englischen Grossbetriebe und in Folge der niedrigen Seefrachten, aber auch unterstützt durch die unleugbare Voreingenommenheit der Deutschen für fremde Erzeugnisse zu Ungunsten eigener Schaffenskraft einen harten Stand. Grosse Massen des englischen Fabrikats wurden an die deutschen Küstenplätze der Nord- und Ostsee geworfen (Der Portland-Cement **1892**. 3), von wo dasselbe, begünstigt durch Tarifmassnahmen der Eisenbahnen, bis tief ins Land hinein verfrachtet wurde. Auch die den Westen Deutschlands bis zum Hochland im Süden beherrschende, dem Absatz englischer Waaren sehr nutzbringende Wasserstrasse des Rheins förderte den Vertrieb des in England schnell aufblühenden Grossbetriebes ganz erheblich, bis mit der Erstarkung des eigenen besseren Bewusstseins nach ungeahnten äusseren Erfolgen die Vorzüglichkeit der deutschen Waare im Inlande selbst Anerkennung fand. So nahm nach 1870 die deutsche Industrie bald einen ungeheuren Aufschwung, so dass von 1877 bis 1891 die Zahl der Fabriken um das Zweieinhalbfache wuchs und die erzeugte Menge sich verfünffachte (Prot. d. Vereins deutscher Cementfabrikanten 1878 bis 1893).

Jahr	Zahl der Fabriken	Erzeugung von Fässern zu 170 kg	Jahr	Zahl der Fabriken	Erzeugung von Fässern zu 170 kg
1877	29	2 400 000	1887	45	7 050 000
1882	32	3 050 000	1888	52	7 950 000
1883	34	4 000 000	1889	60	8 800 000
1884	37	4 700 000	1890	60	9 150 000
1885	42	5 000 000	1891	76	11 750 000
1886	42	5 700 000	1892	80	—
			1893	82	12 250 000

Neben dem gesteigerten Konsum im Inlande bilden die überseeischen Länder, in erster Linie die Vereinigten Staaten, dann Australien, China und Japan, endlich die an die Ostsee grenzenden Nachbarstaaten, ferner das südliche Russland, die Schweiz, Holland und Belgien das Hauptabsatzgebiet für die deutsche Waare. Ausser dem Wettbewerb der englischen Fabrikate mit den einheimischen ist der deutschen Industrie von den europäischen Nachbarstaaten bislang nur untergeordnete Konkurrenz von Frankreich, der Schweiz und Oesterreich gemacht worden. Die Einfuhr von Portland-Cement in den Vereinigten Staaten Nordamerikas betrug für:

Jahr	Deutschland	Grossbritannien	Frankreich	Belgien	Andere	Total
1884	184 185	370 515	5 453	22 261	209	582 623 Barrels
1885	267 800	270 356	1 451	35 073	3 461	578 141 „
1886	284 927	332 546	3 937	21 751	2 036	654 197 „
1887	427 510	621 367	4 854	22 673	3 540	1 079 944 „
1888	564 883	1 332 865	10 465	99 401	9 376	2 016 990 „
1889	484 824	943 866	3 957	81 336	3 367	1 517 350 „
1890	723 487	1 161 612	15 658	159 834	148	2 160 793 „
1891	922 007	1 336 858	2 985	533 927	4 663	2 807 819 „
1892	1 073 768	1 127 701	2 985	475 903	5 564	2 686 921 „

Deutschlands Export bewegte sich also in aufsteigender Linie (Thonind.-Ztg. 1894. **18**. 427).

Der Gesammtverkehr mit Cement betrug für Deutschland in Tonnen à 1000 kg:

	Einfuhr:	Ausfuhr:
1880	ca. 30 625 t	ca. 211 465 t
1882	„ 25 175 t	„ 249 675 t
1885	„ 43 000 t	„ 346 000 t,

für England, Frankreich und Oesterreich:

		Einfuhr:	Ausfuhr:
England	(1883)	ca. — t	ca. 400 000 t
Frankreich	(1883)	„ 100 000 t	„ 106 000 t
Oesterreich	(1882)	„ 41 600 t	„ 21 000 t.

Im Herbst 1892 ging bei grösseren Lieferungen der Preis pro Tonne herunter auf 5 M. frei Waggon bezw. frei Kahn Berlin (Ber. d. Aelt. d. Kaufmannsch. v. Berlin **1892**. 120). In Russland betrug die Gesammtproduktion (Thonwaaren-Ind. 1892. **6**. 842) im Jahre 1891 ca. 1 800 000 Pud à 20 kg = 3600 t.

Das deutsche Fabrikat erobert sich somit den ausländischen Markt in beständigem Vorschreiten.

Im Jahre 1875 am 1. Dezember wurden im Preussischen Staat (Notizbl. 1877. **13**. 256) an Betrieben für Kalk, Cement und Trass insgesammt gezählt: 1484 Haupt-, 262 Nebenbetriebe mit 14 614 männlichen und 568 weiblichen in denselben beschäftigten Personen. Im Jahre 1893 beschäftigten die deutschen Portland-Cementfabriken allein 18 408 Vollarbeiter, die in 5 564 000 Arbeitstagen fast 14½ Million Mark verdienten. (Thonind.-Ztg. 1894. **18**. 493.)

Hydraulische Kitte und Kunststeine.

Mit der Mörtelfabrikation, insbesondere mit den hydraulischen Mörteln, im Zusammenhang steht eine Reihe von Erzeugnissen, zu deren Herstellung ähnliche Rohmaterialien wie in der Mörtelfabrikation verwendet werden bezw. deren Fabrikation auf der Inanspruchnahme der hydraulischen Eigenschaften der für sie benutzten Rohstoffe beruht. Diese Erzeugnisse dienen theils als Bindemittel für sich, zum Kitten der verschiedenartigsten Gegenstände, wie z. B. Glas, Porzellan, Bronze und Metalle, zum Theil finden sie in ausgedehnter Weise zur Herstellung von Kunststeinen (Biedermann, Ueber Kunststeine, Notizbl. 1880. **16**. 141) und zur mannigfachen Aushülfe im Grossgewerbe Anwendung. Hierdurch haben sie ein gewisses Anrecht auf Beachtung erworben, obwohl ihre Herstellung sich vielfach im Rahmen der Kleinindustrie bewegt.

Magnesia-Cement, Sorel-Cement. Derselbe besteht aus schwach gebranntem Magnesit (Dolomit), welcher, mit einer $MgCl_2$-Lsg. gemischt, zu einer festen Masse erhärtet, indem sich unter Wärmeentwickelung Magnesiumoxychlorid bildet. Der Cement ist nicht wetterbeständig, erlangt aber eine bedeutende Härte und eignet sich vornehmlich zum Kitten von Metallgegenständen. Da der Kitt sich beim Giessen grösserer Stücke leicht entmischt, weil die MgO zu Boden sinkt, so hat Prinz (Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1891. **22**. 281; Ch. Z. Rep. 1891. **15**. 158) vorgeschlagen, wenn man hochgradige $MgCl_2$-Lsgn. vermeiden will, letztere mit Körpern zu versetzen, welche von ihr zu dicken, schleimigen Flüss. gelöst werden oder in der Flüss. suspendirt ihr eine gallertartige Beschaffenheit verleihen, wie Eiweiss, Leim, Gummi, Dextrin bezw. Kieselgallerte, Thonerdehydrat oder andere Oxyhydrate von gallertartiger Beschaffenheit. Bei Anwendung von Stärke zum Beispiel wird die Lsg. des $MgCl_2$ durch Kochen mit ersterer in einen dünnen Kleister verwandelt. Kieselgallerte wird in der Lsg. durch Zusatz von Wasserglaslsg. von nicht zu starker Konzentration erzeugt. Bei Anwendung gallertartiger Metallhydrate fällt man dieselben

in der Lsg. durch Natronlauge aus oder sie werden erst beim Zusatz der MgO von dieser niedergeschlagen. Ein mittelst gefällter SiO_2 hergestellter Magnesia-Cement von 100 Thln. MgO zu 15 Thln. SiO_2 (aus Natronwasserglas durch HCl abgeschieden) erlangte nach 14stündiger Erhärtung 104 kg Zugfestigkeit auf 1 qcm (Thonind.-Ztg. 1891. 15. 363; Ch. Z. Rep. 1891. 15. 200).

Berkel (Mon. de la Céramique et de la Verrerie 1891. 22. 31; Ch. Z. Rep. 1891. 15. 98) stellt Magnesia-Cement her, indem er H_2SO_4 einige Zeit auf Flussspath reagiren lässt und dann Kieserit oder $MgSO_4$, in H_2O gelöst, zusetzt. Sobald sich HFl entwickelt, wird das Ganze mit MgO gemischt. Es bildet sich $CaSO_4$ und $MgFl_2$, welche Körper mit $MgSO_4$ gemischt bleiben. Der Cement soll nicht allein sehr hart, sondern auch von H_2O wenig angreifbar und frei von Magnesiumoxychlorid sein. Die Gegenstände werden gepresst, an der Luft getrocknet und zuletzt mässiger Wärme ausgesetzt.

Metallcement. Ein ähnliches Fabrikat ist der mit ZnO und $ZnCl_2$ einerseits und mit Hochofenschlacke, Glaspulver u. dergl. andererseits hergestellte Metallcement, welcher nach Speulé (Mon. de la Céramique et de la Verrerie 1891. 22. 41; Ch. Z. Rep. 1891. 15. 98) langsam bindend wird, wenn man mit der $ZnCl_2$-Lsg. gleichzeitig $ZnSO_4$ und pulverisirten Kalkstein zugibt. Dieser stark erhärtende Cement findet in der Zahnheilkunde zu Plomben ausgedehnte Anwendung.

Wasserglasmörtel. Nach Wagner (Ch. Z. Rep. 1891. 15. 284) erhält man einen brauchbaren Wasserglasmörtel durch Mischen von 10 Thln. scharfgetrocknetem Sand, 3 Thln. an der Luft zerfallenem $Ca(OH)_2$ und 2 Thln. Kreide mit Wasserglaslsg. von 22° Bé.

Der Selenitmörtel. Im Jahre 1854 beobachtete der englische Ingenieuroffizier Scott, dass CaO in der Rothglühhitze der Einwirkung von S-Dämpfen ausgesetzt, sich nicht mehr wie anderer Aetzkalk löscht, aber gepulvert und mit H_2O angemacht, zu einer cementartigen Masse erhärtet. Das neue Erzeugniss wurde Scott'scher Cement genannt. Friedr. Schott wies zum Verständniss der bei der Bildung dieses Cementes obwaltenden Vorgänge durch eingehende Versuche nach (D. 202. 52), dass der Scott'sche Cement zwar je nach der bei der Darstellung innegehaltenen T. mehr oder weniger CaS enthalte, dass er seine hydraulischen Eigenschaften aber lediglich der Zusammenwirkung von CaO und $CaSO_4$ in der Hitze verdanke. Schott zeigte auch, dass sehr verschiedene Gemenge von 1 bis 6 Mol. CaO auf 2 Mol. $CaSO_4$ dazu taugen und dass die Hydraulicität der verschiedenen Gemenge von der Glühtemperatur abhängig ist, ja dass reiner bis zum Sintern gebrannter Gyps noch deutlich hydraulische Eigenschaften besitze (l. c. 202. 355). Nun änderte Scott sein Verfahren dahin ab, dass er dem gewöhnlichen Kalk vor dem Glühen etwa 5% $CaSO_4$ zusetzte; da der Werth dieses Cementes für die Praxis mit den Herstellungskosten aber nicht in Einklang stand, so entschloss sich Scott, dem Kalk beim Löschen einfach 2 bis 5% $CaSO_4$ zuzusetzen, ohne das Produkt noch einmal zu brennen. Dieser mit Gyps versetzte Kalk erhitzt sich beim Löschen nur noch wenig und gibt einen rascher und stärker erhärten-

den Mörtel mit Sand, und zwar verträgt derselbe doppelt so viel Sand als der fette Mauerkalk ohne Gyps. Diesem neuen Cement gab Scott den Namen Selenitmörtel, selenitic mortar. Weitere Versuche Schott's (Feichtinger l. c. 355) ergaben, dass eine chemische Verbindung, etwa die Bildung eines basischen Kalksulfats, nicht eintritt, dass die Erscheinungen um so ausgeprägter dagegen den Charakter eines physikalischen Vorganges, einer Absorption durch Flächenanziehung, haben. Diese kann nur allmählich wirken, nicht plötzlich; der Kalk, welcher den Gyps auf sich verdichtet, wie die spinnbare Faser den Farbstoff, kann sich nur in dem Maasse damit sättigen, als immer neue Antheile der Lösung an ihn herankommen, er bedarf dazu Zeit, nicht Sekunden, sondern Minuten. Nach einem englischen Patent, welches Lake in London (1872) für Schott erhielt, wird Gypscement gewonnen, indem man natürlich vorkommenden Anhydrit zu Pulver mahlt, mit 73,5% Kalkstein oder Kreide, gleichfalls gepulvert, mischt und das Gemisch in einem Siemens'schen Puddelofen schmilzt. Die geschmolzene Masse wird zerkleinert.

Kunststeine. Je nach der Art des Bindemittels, welches verwendet wird, unterscheidet man (Feichtinger, Mörtelmaterialien 1885, S. 416):

1. Steine, welche Luft-, Wasser- oder Gypsmörtel als Bindemittel haben.
2. Steine, hergestellt mit Magnesiacement.
3. Steine, hergestellt mit Wasserglas.
4. Steine mit Bindemitteln organischer Natur.

Zuweilen werden auch mehrere dieser Bindemittel zugleich angewendet; im Allgemeinen beruht die Herstellung der Kunststeine darauf, dass diese Bindemittel für die verschiedensten Industrieabfälle nutzbar gemacht werden: Glasscherben, Lava, Schlacken, Feuerstein, Schlämmrückstände, Schieferabfälle, Ziegelsteinpulver, Gyps, Marmorbrocken u. dergl. mehr.

Steine mit Kalk als Bindemittel sind die Bernhardi'schen Kalksandziegel (A. Bernhardi, Die Kalkziegelfabrikation und der Kalkziegelbau 1873. 4. Aufl.). Der Vorläufer dieser Kunstziegel war der Stampfbau oder Pisébau, welcher zuerst von dem Baumeister Rydin zu Boras in Schweden (1828) angewendet wurde. Die aufzuführenden Mauern wurden zwischen Kastenformen unter Benutzung von Kalksandmörtel, welcher mit Ziegelbrocken, Steinabfällen u. dergl. gemagert war, gestampft. Da der gestampfte Pisé nur für untergeordnete Bauten geeignet ist, so stellte Bernhardi aus ebensolcher Masse Ziegel her, die für jedes Mauerwerk gleich gebrannten Steinen verwendet werden konnten. Bernhardi construirte für die Anfertigung der Ziegel eigene Pressen (ebenso Kleke, Eikert u. A.) und verwendete nicht allein Kalk, sondern zum Theil auch Cement für seine Fabrikate.

Zur Herstellung von 1000 Ziegeln Normalformat (25 : 12 : 6,5 cm) sind erforderlich: 4 cbm Sand, 0,3 cbm ungelöschter Kalk, dazu 4 Arbeiter Tagelöhne, oder für Cementziegel: 4 cbm Sand, 0,3 cbm Cementmehl, dazu dieselben Löhne. Bei Schlackenziegeln würde für Zerkleinern und Sieben noch ein Zuschlag zu rechnen sein; die Festigkeit der Kalkziegel wird durch einen geringen Zusatz von Cement oder

durch Eintauchen in verdünnte Wasserglaslösung erhöht. Nach ca. 3 bis 4 Wochen können die Ziegel vermauert werden.

In der Folgezeit haben sich Cement und hydraulischer Kalk als besonders geeignet für Stampf- oder Betonbauten erwiesen. Im Jahre 1830 wurde von Lebrun zu Alby (Departement du Tarn) als Erstem ein Haus (Michaëlis, Die hydraulischen Mörtel 1869. S. 286) aus einem Geschoss mit drei gewölbten Zimmern und einem ersten Stockwerke mit einer gleichen Anzahl von Räumen aus:

1 Thl. durch Eintauchen gelöschtem hydraulischem Kalk von Alby.
1 „ reinem Sand und
2 „ Geröll von 8—10 cm Grösse

aufgeführt. Die Kästen der einzelnen Schichten waren 0,3 m hoch.

Betonblöcke. Beim Hafenbau in Algier (Heusinger v. Waldegg, Ziegel-, Röhren- u. Kalkbrennerei **1892**. 371) verwendete man grössere Betonblöcke von 3.4 m Länge, 2 m Breite und 1,5 m Höhe, welche aus 1 Thl. hydraulischem Mörtel und 2 Thl. Steinbrocken vermittelst Mörtelmischmaschinen hergestellt und in hölzernen Kästen geformt waren. Nachdem die so hergestellten Blöcke eine hinreichende Festigkeit erlangt, wurde die Form abgenommen; die Werkstücke erhärteten an der Luft, sodann unter H_2O vollständig und wurden mit einem aus 1 Thl. Kalk, 1 Thl. Meersand und 1 Thl. Puzzuolanerde bestehenden Mörtel vermauert.

Zur Zeit haben die Betonbauten in Folge der hochentwickelten Cementindustrie und der Güte dieser Fabrikate ausgedehnte Verwendung gefunden. Für feuersichere Räume stellt man aus Beton, zwischen eisernen Schienen gewölbt, Dachkonstruktionen von grosser Sicherheit und Ausdehnung her.

Künstliche Steine mit Hülfe des Magnesiacementes zu erzeugen, hat eine Bostoner Gesellschaft, die Union Stone Company versucht (Deutsche Industrie-Ztg. 1877. 396). Der in Pennsylvanien, Kalifornien u. s. w. vorkommende, etwa 95% $MgCO_3$ enthaltende Magnesit, dessen Rest vorzugsweise aus unlöslicher SiO_2 und Silikaten besteht, wird bei niederer Hitze gebrannt, dann gemahlen und mit soviel Sand versetzt, dass das Gemisch etwa 10% MgO enthält. Darauf wird $MgCl_2$-Lsg. von 20 bis 30° Bé. zugesetzt und das Ganze in einer Maschine durchgearbeitet; hierauf wird das Produkt in Formen gepresst, aus denen herausgenommen es sich nach wenigen Stunden handhaben lässt. Nach einer Woche können die Steine, Platten u. dergl. für Bauzwecke verwendet werden.

Die Erfindung von Kunststeinen unter Nutzbarmachung von geeigneten Industrieabfällen ist in neuerer Zeit beinahe zu einem Sport ausgewachsen, dessen Ende noch nicht abzusehen ist. Zum grössten Theil sind diese an Originalität wenig Neues bietenden „Erfindungen“ durch Patente geschützt.

1. Die künstlichen Steine von M. May (D.R.P. Nr. 56057; W. J. **1891**. 808) werden dadurch hergestellt, dass man 100 bis 150 Thle. frisch gefälltes Caseïn mit 50 bis 60 Thln. Kalkhydratmagnesiamischung (wobei das Kalkhydrat ganz oder theilweise durch andere alkalische Erden ersetzt werden kann), 10 bis 20 Thln. Glycerin, 10 bis 20 Thln. trockenem oder gelöschtem Kali- oder Natronwasserglas und 5 bis 10 Thln. trocknendem Oel innig vermischt und dann mit Hobel-

spähnen u. dergl. zu einem Teig verarbeitet. Die so erhaltene Masse wird in Formen gepresst, bei 20 bis 30° getrocknet, dann geschliffen und polirt.

2. Eine künstliche, nicht ausblühende (?) Steinmasse (D.R.P. Nr. 58823; l. c. **1891**. 809) ist von E. O. Schmid erfunden worden. Aus einer wässerigen Lsg. von $MgCl_2$ werden die verunreinigenden Salze (Fe, Ca u. s. w.) mittelst beliebiger Fällungsmittel (kieselsaurer oder kohlensaurer Alkalien) gefällt. Durch diese Fällungsmittel wird zugleich ein Theil des Mg niedergeschlagen und es entsteht eine NaCl-, KCl- u. dergl. haltige $MgCl_2$-Lauge, welche, direkt unter Umgehung des Abdampfens mit gebranntem Magnesit versetzt, eine in kurzer Zeit fest werdende Steinmasse liefert. Die Masse kann auch noch mit Schwerspath, Feldspath und ähnlichen Mineralien versetzt werden.

3. F. Rulf stellt (D.R.P. Nr. 51951) künstliche Steine (l. c. **1890**. 785), welche sich zum Schälen und Spitzen des Getreides eignen, her, indem 45 Thle. Alaun (!) auf offenem Feuer geschmolzen und in die flüss. Masse 55 Thle. gröblich gepulverter Süsswasserquarz, wie er zur Herstellung der sogen. französischen Mühlsteine dient, eingerührt werden. Die noch immer flüss. erhaltene Masse wird nun in cylindrische oder anders gestaltete Formen gegossen u. s. w.

Kunstsandsteine. Grössere Beachtung als die voranstehenden drei Kunststein-Erzeugnisse verdienen die von Avenarius in Ingelheim fabrikmässig hergestellten Sandsteine (Thonind.-Ztg. 1893. **17**. 190). Die Eigenschaft des gebrannten Kalkes, in Berührung mit H_2O oder Wasserdampf ein erheblich grösseres Vol. anzunehmen, bildet die Grundlage des Verfahrens. Als Rohmaterial wird ein scharfkantiger, feiner Sand verwendet; derselbe wird mit 7 bis 10% feinst gemahlenem gebranntem Kalk innig gemischt, in eiserne Formkästen gefüllt und in dampfdicht verschliessbare Kessel geschoben, in denen die dem H_2O bezw. dem Dampf zugänglichen Formkästen drei Tage lang einen Druck von 3 bis 4 Atm. ausgesetzt werden. Nach Beendigung des Processes und nach dem Ablassen des Wassers aus dem Kessel werden die fertigen Steine aus den Kästen herausgenommen.

Ransome's künstliche Steine, welche seit einigen Jahren in grösserem Maassstabe in East-Greenwich an der Themse (Heusinger v. Waldegg, Ziegel-, Röhren- u. Kalkbrennerei **1892**. 375) erzeugt werden, bestehen im Wesentlichen aus Sand, dem ein wenig feingepulverte Kreide zugesetzt ist, um die Zwischenräume zwischen den Sandkörnern auszufüllen — im Ganzen 9 Raumthle. trockene Mischung und 1 Thl. Wasserglaslsg. vom SG. 1,7. Das Ganze wird durchgearbeitet, in die entsprechende Form gebracht und mit $CaCl_2$ getränkt, welches sich mit der Kieselsäure des Natriumsilikats zu Calciumsilikat umsetzt. Das sich bildende NaCl soll mit Wasser ausgezogen werden. Die Steinmasse wird zu Ornamentsteinen, Fussbodenbelag und als Verputzmasse verwendet.

Für die Herstellung von künstlichem Marmor sind mannigfache Vorschläge und Verfahren bekannt geworden.

Lippmann, Schneckenberger und Co. bringen einen solchen unter dem Namen Similipierre, Similimarbre (Feichtinger, Mörtelmaterialien 1885. 422) in den Handel, welcher, aus 1 Thl. Cement,

1 Thl. Werg, 1 Thl. mit Leinöl getränktem Thon und 1 Thl. Marmorpulver hergestellt wird. Das Gemenge wird mit einer Lsg. von Kaliumsulfat angerührt; je konzentrirter diese Lsg. ist, desto schneller bindet die Masse ab. Die Masse wird in Formen gepresst und kann durch Zusatz von Mineralfarben getönt werden.

Marezzomarmor, weisser Portlandcement, wird aus gewöhnlichem Gyps ohne weitere Beimengungen von Salzen nur durch möglichst langsames Brennen hergestellt. Das sehr langsam abbindende Produkt ist sehr dicht, fein krystallinisch und wenig saugend.

Stuck- oder Gypsmarmor (Feichtinger l. c. 409), welcher zum Ueberziehen der Wände auf einem rauhen Grundputz dient, besteht zur Hälfte aus gewöhnlichem Gyps, zur Hälfte aus scharfem Sande; das Ganze wird mit schwachem Leimwasser angemacht und mit einer den Grundton des Marmors nachahmenden Farbe versetzt. Hellere Flecke werden durch Hineinstreuen weissen Gypses hervorgerufen, hellere und dunklere Abstufungen durch entsprechend gefärbte, mehr oder weniger Farbe enthaltende Massen hergestellt, indem man Ballen der verschiedenen Massen neben einander ausbreitet, die Zwischenräume mit anders gefärbten Gypskugeln ausfüllt und nun das Ganze mit der aus Leimwasser, Gyps und Farbe bereiteten Sauce übergiesst oder bespritzt. Sobald die Masse erhärtet ist, werden die gröbsten Unebenheiten mit einem Hobel fortgenommen, dann beginnt das Schleifen mit grobem, endlich mit feinem Sandstein oder Thonschieferschleifstein, bis das Ganze eine glänzende Politur angenommen hat.

Wetterbeständige künstliche Steine zur Bekleidung von Gebäuden macht F. Winkelmann (D.R.P. Nr. 11223) aus 30 kg Marmorstücken von 2 bis 10 mm Durchmesser mit 10 kg Cement, 20 l Wasser und 125 ccm Schwefelsäure; die Masse wird in Formen fest eingestampft oder gepresst und nach dem Erhärten geputzt und geschliffen.

Die Bindemittel organischer Natur sind Theer, Asphalt oder Harz. Löw in München verwendet (D.R.P. Nr. 6637) Sand oder ein Gemenge von Sand und fein gepulvertem Thon, Gyps oder Kreide, nachdem es scharf getrocknet ist, unter Zusatz von feingepulvertem Aetzkalk und Kolophonium und drückt die Mischung noch heiss in Formen. Mit Hülfe von Farbstoffen erhält man Nüancirungen z. B. eine Sandsteinimitation aus 80 Thln. feinem Sand, 17 Thln. Harz, 3 Thln. Aetzkalk; eine Marmorimitation aus 28 Thln. grobem weissem Sand, 42 Thln. Kreide, 1 Thl. Ultramarin, 1 Thl. Zinnober, 24 Thln. Harz, 4 Thln. Aetzkalk. Der künstliche Sandstein und Marmor sind hart, für Wasser undurchlässig und deshalb besonders zur Pflasterung feuchter Räume geeignet; zur Anfertigung von Mauern, die einer grossen Hitze ausgesetzt sind, eignen sie sich nicht, weil sie bei hohen T. weich werden.

Thomas (Biedermann, Notizbl. d. Deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement 1880. 149) stellt aus Phosphorit und Thon mit Hülfe von Asphalt, Melasse, Theer als Bindemittel, eine Kunststeinmasse her.

Ueber Verwendung von Hochofenschlacken zu künstlichen Steinen vergl. Bd. 1. S. 136.

Es mag noch erwähnt werden, dass man versucht hat, schnell verwitternde natürliche Steine (z. B. manche Sandsteinarten) durch Im-

prägniren mit Kessler'schen Fluosilikaten oder mit Wasserglas und nachheriger Behandlung mit $CaCl_2$ vor weiterer Zersetzung durch die Einflüsse der Atm. zu schützen. Wie neuerdings nachgewiesen worden (Thonind.-Ztg. 1893. **17**. 217), erreichen die mit Kessler'schen Fluaten getränkten Steine grosse Dichtigkeit und eine erhebliche Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung, indem sich die Fluosilikate mit den basischen Bestandtheilen (Kalk, Thonerde) des Sand- oder Kalksteines zu äusserst festen und dichten, der Verwitterung lange Stand haltenden Doppelsilikaten verbinden.

Die Herstellung der Kunststeine und die Verwendung derselben zu baulichen Anlagen wird unter Berücksichtigung des besonderen Zweckes, zu welchem dieselben ihrer Zusammensetzung entsprechend für Hoch- oder Wasserbauten verwendet werden sollen, vorzugsweise in solchen Gegenden einem natürlichen Werkstein Konkurrenz machen können, wo die Beschaffung der letzteren durch weite Transportwege erheblich vertheuert wird. Ausserdem können sie in manchen Fällen (so z. B. die Betonirungsarbeiten bei Anlage von Kanalisationen, für Anfertigung von Fussbodenbelegen u. dergl.) die für gleichen Zweck verwendeten gesinterten steinzeugartigen Klinker ersetzen. Immerhin wird in allen diesen Fällen eine erfolgreiche Verwendung von der richtigen zweckdienlichen Auswahl des einen oder anderen Kunststeines in erster Linie abhängig sein.

Hecht.

Glas.

Geschichtliches. Ueber das Alter der Glasmacherkunst ist nichts Sicheres bekannt; wahrscheinlich ist sie von den Aegyptern zuerst geübt worden. Auf den Reliefs der alten Königsgräber zu Beni Hassan und Theben sieht man Glasbläser mit der Pfeife arbeitend; die Hieroglyphen jener Denkmäler deuten auf die Zeit um 1800 v. Chr. (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. **1885.** 3). Im 17. Jahrh. v. Chr. soll man dort schon die Kunst des Ueberfangens gekannt haben. Neben Aegypten war es Phönizien, wo diese Kunst sich zur Blüthe entfaltete, und bis in die späte römische Kaiserzeit waren die Hütten von Alexandrien, Tyrus und Sidon durch ihre hochentwickelte Technik berühmt. Von Aegypten und Phönizien kam die Glasschmelz- und Glasblasekunst nach Rom, wo die Prunksucht der römischen Kaiser das Entstehen von Glasfabriken begünstigte. Die antike Glasmacherei diente vorwiegend den Bedürfnissen des Luxus und schuf in der Hauptsache bunte Gläser mit kunstvoller Schleifarbeit, Mosaik- und Filigrandekoration. Nach dem Verfall des weströmischen Reiches wurde Byzanz die Pflegstätte der Glasmacherkunst, und von da siedelte sie nach dem Untergang des oströmischen Reiches nach Venedig über, welches nun bis zu Ende des 17. Jahrh. den Mittelpunkt der Glasindustrie bildete. Unter dem Einflusse der Renaissance schuf Venedig in Form und Farbe noch heute nicht übertroffene Meisterwerke (Hohlgefässe, Spiegel, Filigranglas, Perlen und Glasmosaiken). Die Glasspiegel kamen im 13. Jahrh. auf, bis dahin kannte man nur Metallspiegel.

Der Kunst der Venetianer entstand allmählich in der böhmischen Glasindustrie eine gefährliche Rivalin. Die Römer hatten in allen Gauen Germaniens Glashütten angelegt und im frühen Mittelalter bestand in Deutschland, besonders in Böhmen, schon eine recht entwickelte Industrie. Es waren meist kleinere Hütten in waldreichen Bergen, wo Holz und Pottasche reichlich und billig zu beschaffen waren. Das deutsche Glas, obwohl meistens grünlich, übertraf das venetianische an Widerstandsfähigkeit und Härte. Fensterglas war jedoch noch zu Luthers Zeiten in Wohnhäusern etwas Besonderes, obwohl zahlreiche Kirchen mit bemalten Fenstern geschmückt waren (die Kirche des bayrischen Klosters Tegernsee zum Beispiel hatte nachweislich bereits im 10. Jahrh. bemalte Fenster). Besonders seit dem Aufblühen der Gothik im 14. Jahrh. wurde diese Kunst in Deutschland eifrig gepflegt; im 17. Jahrh. jedoch gänzlich in Verfall gerathen, blühte sie erst, durch Michael Sigismund Frank (Nürnberg) 1804 wieder entdeckt, in neuster Zeit zu frischem Leben auf.

Nach Frankreich hatte sich die Glasmacherkunst, wie nach Deutschland, vom alten Rom aus verbreitet, allein zur Blüthe kam die Industrie daselbst erst im späteren Mittelalter. Hier wie in England legte man bald grössere Fabriken an. Zu Ende des 17. Jahrh. erfand Lucas de Nehou in Frankreich die Kunst, Glas zu giessen und es mit einer Walze auszuarbeiten, und bald darauf entstanden die berühmten Fabriken im Faubourg St. Antoine in Paris, die später nach St. Gobain verlegt wurden. In Oesterreich wurde die erste Spiegelglasfabrik 1701 angelegt; aber von Bedeutung wurde diese Technik zuerst in England seit 1773. In Deutschland entstand die erste Spiegelglasfabrik zu Stolberg bei Aachen 1852.

Seit dem Anfang dieses Jahrh. durch das Wiederauffinden der Kunst der Glasmalerei und durch Untersuchungen auf wissenschaftlicher Basis über die

chemischen und physikalischen Eigenschaften des Glases (Schwarz und Andere), besonders aber durch die Einführung der Gasfeuerung durch Siemens ist für die einheimische Industrie eine neue Zeit der Blüthe angebrochen. Während es in älterer Zeit der Glasfabrikation Deutschlands, im Gegensatz zu der englischen und französischen, an der nöthigen Centralisation fehlte, indem die Hütten, ihren Absatz nur auf die lokalen Bedürfnisse beschränkend, sich in der Tiefe der Wälder versteckten, hat die neuere Zeit auch hierin Wandel geschaffen. In der Nähe von Kohlen- und Sandlagern sind in ausgedehnten Bezirken (Böhmen, Schlesien und Thüringer Wald) grössere Fabriken entstanden, welche der Glasmacherkunst den Stempel der Grossindustrie aufgedrückt haben. Zudem hat die Einführung der Gasfeuerung durch Siemens bei seinen Hafen- und Wannenöfen, die im In- und Auslande schnell Verbreitung gefunden haben, die Herstellungskosten für die Anfertigung des Glases in dem Masse herabgesetzt, dass bei der gleichzeitigen Güte der Fabrikate der deutschen Glasindustrie der Wettbewerb auf dem Weltmarkt gesichert ist.

Rohmaterialien.

Die für die Herstellung der Gläser verwendeten Materialien lassen sich in drei Gruppen theilen:

1. Kieselsäure,
2. Flussmittel,
3. Färbungs- und Entfärbungsmittel.

1. Die Kieselsäure.

Die Kieselsäure wird in den Glasfabriken meist als Quarz, Sand, Infusorienerde (Kieselgur) oder Feuerstein angewendet. Da es zur Herstellung weisser Gläser unerlässlich ist, einen möglichst feinen Sand zu verschmelzen, so wird derselbe, da seine Oberfläche häufig durch Fe_2O_3 verunreinigt ist, vor der Anwendung am besten mit HCl gewaschen oder digerirt. Sodann wird er durch Calciniren und Abschrecken in Wasser mürbe gemacht und fein gemahlen. Ein mit erdigen Beimengungen verunreinigter Sand wird zuvor geschlämmt. Ist die Farbe des Glases unwesentlich, so kann man ein ungewaschenes und weniger reines Material verwenden. Beimengungen von Thon oder Kalksteinen, wie sie z. B. in manchen Sandsteinen angetroffen werden, tragen zur leichteren Schmelzbarkeit bei; für gewöhnliches Flaschenglas ist es daher von Vortheil, anstatt des schwer schmelzbaren reinen Quarzsandes ein lehm- oder kalkhaltiges Naturprodukt, das noch Fe_2O_3 und Thonerde enthält, zu verarbeiten. Manche Glasfabriken bedienen sich zur Fabrikation von Flaschen auch des Seesandes. In England wird zur Herstellung von weissem Glase mit Vorliebe der Flint oder Feuerstein benutzt, von dem das dortige Bleiglas den Namen „Flintglas“ erhalten hat.

2. Die Flussmittel.

a) Kali und Natron. Das Kali wird meist in der Form von Karbonat als Pottasche angewendet. Man unterscheidet solche, die durch Auslaugen der Pflanzenasche als rohe Pottasche, durch organische Substanzen braun gefärbt, oder als geglühte weisse Perlasche gewonnen wird, und solche, die man durch Weissbrennen und Auslaugen der Schlempenkohle herstellt. Die ausgedehnteste Verwendung findet die aus den Strassfurter Kalisalzen, dem Leblanc'schen Sodaprozess analog

in grossem Maassstabe dargestellte sehr reine Mineralpottasche. Ein derartiges Produkt ist für die besseren Krystallgläser am geeignetsten. An Stelle von Pottasche verwendet man auch K_2SO_4; für sich allein wird es bei hoher T. durch die Kieselsäure schwer zersetzt, man mengt es daher mit Kohle.

Das Natron wird als Karbonat (Soda) oder neuerdings meistens als Sulfat verwendet; das Verdienst, letzteres praktisch eingeführt zu haben, gebührt dem bayrischen Oberbergrath Baader (vergl. dessen Biographie von F. Hoffmann **1847**. 48). Das Einschmelzen des Glaubersalzes wird wie beim K_2SO_4 durch Zugabe von Kohlenpulver (auf 100 Thle. wasserfreies Salz 5 bis 6 Thle. Kohle; bei überschüssiger Kohle würde das Glas durch Bildung von Schwefelnatrium leicht braun gefärbt werden) erleichtert, indem der C der Kohle die H_2SO_4 unter Bildung von CO zu SO_2 reduzirt. Letztere wird durch die Kieselsäure leicht verdrängt. Nach Scheurer-Kestner (C. r. **114**. 117 und 296) entweichen beim Schmelzen von Na_2SO_4 mit SiO_2 und Kohle Schwefeldampf und CO nach:

$$3Na_2SO_4 + 6SiO_2 + 5C = 3Na_2Si_2O_5 + 4CO_2 + CO + S.$$

Beim Schmelzen der Sätze:

	I	II	III
Na_2SO_4 .	50 Thle.	50 Thle.	50 Thle.
Kohle . .	4,5 „	6 „	8 „
SiO_2 . .	50 „	50 „	50 „

hatte das von S befreite Gasgemenge folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
CO_2 . .	85,5	79,1	73 %
CO . . .	14,5	20,9	27 „

Die erste Schmelze enthielt noch unzersetztes Sulfat. Schweflige Säure zersetzt sich mit Kohle bei Weissglut:

$$2SO_2 + 3C = 2CO + CO_2 + 2S.$$

Das Glaubersalz ist wesentlich billiger als die Soda; die Einführung desselben, welche schon 1764 von Laxmann und etwas später von Lampadius versucht war, praktisch aber erst von Baader erreicht worden ist, ist daher epochemachend für die Glasindustrie geworden. Nach Epstein (Sprechsaal 1891. **24**. 884) erfordert das Schmelzen mit Glaubersalz besondere Aufmerksamkeit; der Satz muss gut gemischt in den weissglühenden Ofen eingetragen werden und vor dem Eintragen neuer Mengen völlig durchgeschmolzen sein. Nach 6 bis 8 Stdn. ist die erste Füllung, nach weiteren 3 bis 4 Stdn. die zweite und nach ferneren 2 bis 3 Stdn. die dritte niedergeschmolzen, so dass keine einzelnen Sandkörner beim Probeziehen mehr bemerkt werden können. Hierauf wird der Hafen mit Bruchglas voll gemacht; sobald dieses niedergeschmolzen ist, zeigt sich die Galle (vergl. S. 730) als blaugrauer Fleck auf dem Glase. Diese wird sofort durch Aufwerfen von Holzkohlenpulver oder Koksklein und durch theilweises Abstellen der zur Verbrennung dienenden Luft beseitigt. Wenn zu viel Glaubersalz und zu wenig Kalk und Kohle im Gemenge ist, so ist die Galle durch Reduktion nicht zu beseitigen und muss mittelst eines thönernen oder eisernen Löffels abgeschöpft werden. Ist die Galle völlig beseitigt, so macht man durch Oeffnen des Luftschiebers wieder stärkeres Feuer, führt eine Kartoffel oder ein Stück Holz in die Schmelze und wartet

ab, bis das Glas völlig blank ist. Will man das Glas nur auf Hohlglas verarbeiten, so ist die Einführung der Kartoffel meist gar nicht nöthig. Mit weniger Erfolg ist bis jetzt NaCl als Flussmittel versucht worden (zuerst versucht von Gay-Lussac und Thénard, später wurden Verfahren von G. Fritsche in Biala für Oesterreich 1858 und von W. Gossage für England 1863 patentirt); es wird von der SiO_2 nur mit Hülfe von Wasserdampf unter Bildung von HCl zersetzt, wobei andererseits das gebildete Natron sich mit der SiO_2 verbindet. Zur vollständigen Zersetzung des NaCl aber bietet die den Wasserdämpfen allein zugängliche Oberfläche der Häfen ein zu geringes Angriffsfeld.

b) Kalk, Baryt und Strontiumoxyd. Der Kalk muss zum Schmelzen weisser Gläser vor allen Dingen Fe-frei sein. Er wird als rohes Karbonat, als Marmor oder als Schlämmkreide, oder gebrannt angewendet. Es richtet sich die eine oder die andere Anwendung zumeist nach den übrigen dem Glaszusatz zugeführten Stoffen, vornehmlich danach, ob man ein Sulfatgemenge schmilzt. Enthalten die Alkalien bedeutende Mengen von Schwefelsäure oder schmilzt man überhaupt nur mit Sulfat, so zieht man die Anwendung von nicht calcinirtem Marmor vor, weil derselbe durch die Entwickelung von CO_2 das Aufwallen und damit zugleich die Läuterung der Glasmasse beschleunigt. In anderen Fällen arbeitet man mit gebranntem (und an der Luft wieder zerfallenem) Kalk lieber, weil beim Schmelzen mit gebranntem Kalk keine Blasen gebildet werden. Die Kalkgläser greifen beim Schmelzen die Wandungen der Häfen stark an. Zur Milchglasfabrikation wird der Kalk als Phosphat (Knochenasche und Bakerguano) und Fluorid (Flussspath) verwendet.

Die kohlensauren Verbindungen und die Sulfate des Ba und Sr finden nur untergeordnet Verwendung; der Vorzug der Barytgläser besteht neben grösserer Härte in einem den Bleigläsern nahe kommenden hohen Lichtbrechungsvermögen.

c) Bleioxyd. Pb wird meistens in Form von Mennige zum Glasschmelzen verwendet; in Folge ihres hohen Gehalts an O ist bei Einlagerung von Russ in die noch nicht geschmolzene Masse die Reduktion zu metallischem Pb weniger zu befürchten als z. B. bei Glätte. Die Anwendung von schwefelsaurem Blei, welches zum Einschmelzen gleich den anderen Sulfaten einen Zuschlag von Kohle erfordert, ist wegen der dabei leicht eintretenden Reduktion zu verwerfen. Beim Einschmelzen von Bleigläsern beobachtet man eine starke Angreifbarkeit der Tiegel durch die Glasmasse. Die Bleigläser, welche vorzugsweise mit Kali als zweiter Base geschmolzen werden, erscheinen bei überwiegendem Pb-Gehalt gelblich gefärbt. Die Bleigläser zeichnen sich durch ein hohes Lichtbrechungsvermögen und durch Weichheit (grosse Schleifbarkeit) aus. Für die Herstellung von Kalk-Bleigläsern ist neuerdings das Schmelzen mit Calciumplumbat in Vorschlag gebracht worden.

d) Zink-, Wismuth- und Thalliumoxyd. Die mit diesen Verbindungen hergestellten Gläser besitzen ebenfalls einen hohen Glanz, ihre Verarbeitung ist aber nur eine beschränkte, z. B. zu optischen Instrumenten.

e) Borsäure. Die Borsäure findet als solche oder als Natriumbiborat (Borax) vornehmlich zur Herstellung von Emaillen und optischen

Gläsern als theilweiser Ersatz der Kieselsäure Anwendung. Die Borsäure ist ein vorzügliches Flussmittel; sie verleiht dem Glase Glanz und wirkt dem Entglasen entgegen.

f) Natürliche Silikate und Glasscherben. Viele in der Natur vorkommende Silikate haben eine der normalen Zusammensetzung des Glases: $\genfrac{}{}{0pt}{}{1\,RO}{1\,R_2O}\!>\!6\,SiO_2$ verwandte Zusammensetzung wie z. B. der Feldspath $K_2Al_2Si_6O_{16}$. Mit den nöthigen Zuschlägen versehen, können sie in der Glasfabrikation direkt zum Schmelzen des Glases dienen. Hierher gehören u. A. die Granite mit ihrem bedeutenden Gehalt an Feldspath und Glimmer, die Trachyte, Obsidiane, Basalte, Bimssteine, Laven u. s. w. Diese Materialien bilden, wo sie, den örtlichen Verhältnissen entsprechend, billig genug zu beschaffen sind, für die Glasfabrikation kostbare Rohstoffe, sobald ihre chemische Zusammensetzung in jedem einzelnen Falle festgestellt ist. Nicht weniger wichtig sind endlich die Abfallscherben für die Glasfabrikation. Sie zu sammeln und als Zuschlag wieder einzuschmelzen, ist nicht allein wegen des sonstigen Materialverlustes, sondern zumeist deshalb geboten, weil die schon einmal geschmolzenen Glasbrocken, die bedeutend leichter schmelzbar sind als der noch nicht geschmolzene Versatz, die Schwerflüssigkeit desselben herabmindern. Man setzt deshalb dem Versatz meistens den dritten Theil an Glasscherben zu.

3. Die Färbungs- und Entfärbungsmittel.

Die heutige Glasindustrie gebietet über eine grosse Anzahl von Färbemitteln, deren technische Verwerthung jedoch an manchen Orten noch besser ausgebeutet werden könnte. Die verschiedenen O-Verbindungen des Fe, Mn, Cu, Co und Cr, die Ag- und Au-Präparate nebst einigen organischen Stoffen sind die am häufigsten zum Färben des Glases verwendeten Materialien, während die Löslichkeit der verschiedenen Sulfide im Glase, die Färbungen mit U-, Wo- und Mo-Verbindungen erst in geringerem Grade Anwendung gefunden haben.

a) Die Färbungsmittel. α) Eisen. Obwohl Fe_2O_3 die verschiedenartigsten Töne wie: Orange, Ziegelroth, Braun, Fleischroth. Violett und Blutroth zu erzeugen vermag, so ist die Herstellung dieser Farben wegen der leichten Reduzirbarkeit des kieselsauren Eisenoxydes zu dem wenig färbenden Oxydulsilikat bei der hohen T. des Schmelzofens praktisch nicht durchführbar, sondern nur für Muffelfarben von Bedeutung. Vornehmlich dient Fe zur Grünfärbung, wobei es nicht als Oxyd oder Hammerschlag (Caput mortuum), sondern als Fe-haltiger Thon oder Sand dem Satze einverleibt wird. Besondere grüne Färbungen werden jedoch auch durch chromsaures Eisenoxyd (Fischer, Die Färbungsmittel des Glases, Sprechsaal **1891**. Nr. 50 bis 52), durch gelbes Blutlaugensalz oder durch Zweifach-Schwefeleisen hervorgerufen.

β) Mangan. Die Färbung des Glases durch Mn mit Hülfe von MnO_2 war schon den Alten bekannt. In reinem Zustand färbt MnO_2 das Glas weinroth; mit Fe verunreinigtes MnO_2 färbt schmutzigbraun, dunkelviolett, jedoch auch orange. As_2O_3, ebenso Na_2SO_4 mit Kohle zerstören das Violett, indem sie das Manganoxydsilikat reduziren. Die Reduktion des violetten Manganglases kann man schon vor dem Löthrohr in der Reduk-

tionsflamme beobachten. In der Oxydationsflamme jedoch nimmt das durch Manganoxydulsilikat schwach rosa gefärbte Glas wieder seine ursprüngliche Farbe an. Beim Strecken muss man daher rauchfreies Feuer haben.

Alkali- und Bleigläser färben sich durch MnO_2 am leichtesten violett. Dabei zeigen das Natronglas eine rothviolette, das Kaliglas eine blauviolette, die Bleigläser eine röthlich violette Farbe. Graue Gläser (zu Schutzbrillen) erzielt man durch Zusatz von Eisen- oder Kupferoxyd zum Manganglase. Grosse Mengen von Braunstein färben schwarz. Eine bedeutende Rolle spielt MnO_2 in seiner Eigenschaft als Entfärbungsmittel, eine Verwendungsweise, welche ihm den Namen Pyrolusit, d. i. Feuerwascher gegeben hat. Da MnO_2 im schmelzenden Glase unter Abgabe von O zu kieselsaurem Manganoxyd reduzirt wird, so nahm man früher an, dass der O das grünfärbende Eisenoxydulsilikat zu gelbfärbendem, wenig bemerkbarem Eisenoxydsilikat oxydire, bis zuerst Liebig erkannte, dass die dem Glasflusse eigenthümliche, vom Eisenoxydulsilikat herrührende grünliche Färbung durch das komplementäre Manganviolett aufgehoben wird. Kohn hat später durch Zusammenschmelzen entsprechender farbiger Gläser anderer Nüancen die Richtigkeit der Liebig'schen Beobachtung bewiesen. Unter gewissen Bedingungen kann jedoch auch durch Einführung eines nicht färbenden Stoffes, wie z. B. des Salpeters, welcher, der Glasschmelze zugesetzt, als Oxydationsmittel wirkt (z. B. das grüne Eisenoxydulsilikat in das weit weniger färbende gelbliche Eisenoxydsilikat überführt), eine Entfärbung des Glases auf chemischem Wege zu Stande gebracht werden. Ebenso kann aber auch MnO_2 wegen seiner Eigenthümlichkeit, beim Auflösen im Glasflusse O abzugeben, Gläser, welche durch Kohle oder Sulfide schwach gelb gefärbt sind, durch chemische Wirkung entfärben, indem es die Kohle zu CO_2, welche entweicht, und das Sulfid zu Sulfat oxydirt, welches in die Galle geht.

γ) Kupfer. Cu färbt das Glas als Oxyd blaugrün, als Oxydul blutroth. Das letztere dient auch zur Erzeugung des Kupferaventurins. Während Ebell behauptete, dass nicht Cu_2O, sondern metallisches Cu das Glas roth färbe, haben neuerdings Ch. Guignet und L. Magne (Mon. céram. **1890**. 26) das Gegentheil bewiesen. Basisches Kupferchlorid zwischen zwei Glasplättchen gelegt, gibt beim Erwärmen sofort ein rothes Glas, indem es durch das im Glase enthaltene Natron zu Cu_2O und NaCl zersetzt wird. Die Reaktion geht unter Luftabschluss schon in einer T. vor sich, in welcher das Glas eben anfängt weich zu werden. Das Kupferoxydulsilikat verwandelt sich jedoch unter dem Einfluss einer oxydirenden Atmosphäre leicht in grün gefärbtes Oxydsilikat; man fügt dem Satz daher noch meistens Reduktionsmittel bei. Engelhardt, der 1826 die verloren gegangene Kunst, Kupferrubin zu erzeugen, wieder auffand, schlägt zu diesem Zweck Weinstein, Russ, Eisenhammerschlag oder Sn vor.

Verarbeitet man die beiden Henriveaux'schen Sätze:

	I	II
Natriumkarbonat	100	100
Calciumkarbonat	50	50
Sand	260	260
Kupferoxyd	10	—
Hammerschlag	—	15

jeden für sich verschmolzen und dann gemischt, so erhält man ein dunkelgrünes, purpurroth geädertes Glas (Mon. céram. 1890. 26).

Zur Herstellung schöner blaugrüner Gläser sind besonders chromsaures und wolframsaures Kupferoxyd geeignet, ferner borsaures Kupferoxyd, welches sich sehr leicht und vollständig in dem Glase auflöst.

δ) Kobalt. Die blaufärbende Eigenschaft des Co war schon den alten Aegyptern bekannt. Zaffer und Smalte sind wegen ihres wechselnden Gehaltes an Metall gegenüber dem reinen Co_2O_3 im Nachtheil. Natrongläser färben sich leichter als Kali- und Bleigläser, umgekehrt wie beim Mn. Zur Herstellung opaker blauer Gläser verwendet man die mit Co-Verbindungen geglühte Thonerde, Thénard's Blau. Auch als Entfärbungsmittel der Fe-haltigen Gläser wird Co in Gemeinschaft mit MnO_2 angewendet.

ε) Chrom. Das Cr_2O_3 färbt die Gläser lebhaft gelbgrün, es ist jedoch nur wlösl. im Glase. Man verwendet es als Kaliumchromat oder -bichromat oder als ein Präparat, welches unter dem Namen Guignet's Grün bekannt ist und durch Glühen von 1 Thl. doppeltchromsaurem Kali mit 3 Thln. Borax bereitet wird. Auch Baryum- und Bleichromat werden verschmolzen, während man das reine Cr_2O_3 nur zur Herstellung von Schmelzfarben und Glasuren in der Thonwaarenindustrie anwendet.

ζ) Uran. Das Uranoxyd (vergl. H. Schwarz, Glasstudien. 1877; Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefl.) ertheilt dem Glase eine grünlichgelbe, fluorescirende Farbe, die besonders bei Anwendung von Uranoxydnatron sehr schön ausfällt. Die Farbe des Uranglases ist nicht tief; Kaliglas, mit Uranoxyd gefärbt, ist zeisiggelb mit grünlicher Lichtbrechung. Das Glas, Annagelb genannt, wird seines hohen Preises wegen nur selten verarbeitet.

Uranoxydul, UO_2, färbt die Glasflüsse schwarz; man benutzt es zur Herstellung von Schmelzfarben für die Glasmalerei.

η) Silber. Durch Ag-Verbindungen wird das Glas gelb gefärbt. Am geeignetsten dafür ist das Bleiglas, welches man meistens als Lasurglas herstellt; zum Färben benutzt man entweder Silbernitrat oder Chlorid, welches man mit dem Sand innig mischt. Auch borsaures Silber und Schwefelsilber werden verarbeitet. Das Färbungsvermögen des Ag_2O ist sehr stark, doch von der Ofenhitze, der Bearbeitung und dem Anlaufenlassen abhängig; durch Aufwärmen und längeres Bearbeiten nimmt die Tiefe der Farbe zu. Havranek (Sprechsaal 1890. 255, 459) will gelbes Ueberfangglas durch Zusatz von Chlorsilber und Silberchromat herstellen.

ϑ) Gold. Au wird zur Herstellung des echten Rubinglases (erfunden von Kunckel 1680) verwendet, es färbt die Glasmasse rosen- bis purpurroth. Früher benutzte man als Farbstoff allgemein den Cassius'schen Goldpurpur, ein aus feinst vertheiltem metallischem Au bestehendes Präparat, welches entsteht, wenn man eine Sn-Lsg., welche Sn als Chlorür und Chlorid enthält, in eine stark verd. $AuCl_3$-Lsg. giesst. Seitdem Fuss nachgewiesen, dass metallisches Au in feinster Vertheilung die Färbung bewirkt, stellt man nicht erst Goldpurpur her, sondern ersetzt denselben durch $AuCl_3$-Lsgn., welche man der Glasmasse zugiebt. Die Farbe des Purpurglases erscheint erst beim Anlassen; am geeignetsten ist das Kalibleiglas für die Herstellung des

Goldpurpurs. Bei grossem PbO-Gehalt hat die Rubinfarbe gewöhnlich einen bläulichvioletten Stich: derselbe wird durch Zusatz von Sb_2O_3, wie schon Fuss empfohlen, aufgehoben. Man hat Goldrubin lange Zeit nur als Ueberfangglas verarbeitet, bis es O. Rauter in Ehrenfeld gelang, die verloren gegangene Kunst, massives Rubinglas herzustellen, von Neuem zu erfinden.

ι) Färbungen vermittelst verschiedener Metallverbindungen. Einen schätzenswerthen Beitrag zur Erzeugung gefärbter Gläser bilden die von Zsigmondy (D. 1889. 273. 29) hervorgerufenen Glasfärbungen: derselbe erhielt durch Molybdänglanz dunkelrothbraunen Rubin und durch Schwefelkupfer sepia- bis sienafarbige Gläser. Kaisergelb wird mittelst Schwefelcadmium als Ueberfangglas hergestellt; mit Antimonpentasulfid (Goldschwefel) und Antimonzinnober erhält man in Folge ihres S-Gehaltes schöne goldgelbe Färbungen. Sb_2O_3 färbt nur das Bleikrystallglas gelb, indem es mit demselben antimonsaures Bleioxyd (Neapelgelb, einen auch in der Porzellanfarbenfabrikation zur Herstellung von Schmelzfarben vielfach benutzten Farbkörper) bildet. In den Fällen, wo Sb_2O_3 Alkali-Kalkgläser gelb färbt, rührt dies nach Benrath (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 1885. 119) von einem die Sb-Verbindung verunreinigenden S-Gehalt her. Durch Zusatz von 0,5% Schwefelnickel zu einem gewöhnlichen Glassatz will Haller eine amethystviolette Färbung erzielt haben.

Neben den Metallverbindungen sind noch solche Stoffe zu nennen, welche, ohne direkte Färbungen hervorzurufen, durch chemische Reaktionen auf die in der Glasschmelze gelösten Körper eine Färbung bewirken. Hierher gehören gewisse organische Verbindungen und Kohle, welche schwefelsaure Salze in Sulfide verwandeln und somit die den letzteren eigenthümliche Färbung des Glases herbeiführen.

χ) Zinnoxyd, Calciumphosphat, Kryolith, Fluorcalcium. Schon beim Chromoxyd wurde hervorgehoben, dass es sich nur in geringer Menge in der Glasmasse aufzulösen vermag. Dieselbe Eigenschaft besitzt SnO_2: es bleibt, in grösseren Mengen dem Glasflusse zugesetzt, in feiner Vertheilung in demselben suspendirt und trübt die ganze Masse des Glases. Je feiner das SnO_2 in der Glasmasse vertheilt ist, desto intensiver ist die Trübung; die feinste Vertheilung des SnO_2 erreicht man durch Rösten einer Legirung von Sn und Pb behufs Herstellung von sogen. Zinnasche oder Aescher, einem Präparat, dessen man sich besonders in der Töpferei bei der Herstellung der weissen Schmelzglasuren, wie wir sie auf Ofenkacheln finden, bedient (siehe diese). Man verwendet das SnO_2 daher in der Milchglasfabrikation. Dieselbe Wirkung erzielt man durch phosphorsauren Kalk in Form von Knochenasche oder von Fe-freiem Bakerguano. Die mit Calciumphosphat hergestellten Milchgläser besitzen in durchfallendem Licht einen schwachen röthlichen Schein: sie sind bekannt unter dem Namen Beinglas; die milchweisse Farbe wird durch Anwärmen verstärkt. Von rein weissem Durchschein sind die Kryolithgläser. Dieselben wurden zuerst von der „Hot-Cast Porcelain Company“ (vergl. Tscheuschner 1885. 549) in Philadelphia hergestellt. Später, besonders in Frankreich, verwendete man anstatt des Kryolith den Flussspath; dies die sogen. Spathgläser. Ueber die Ursache der Trübung

des Glases durch Kryolith oder Fluorcalcium sind verschiedene Ansichten laut geworden. Williams hält das sich in der Glasmasse bildende Kieselfluornatrium für den trübenden Bestandtheil des Glases, welches in ähnlicher Weise wie der sonst zur Milchglasfabrikation dienende phosphorsaure Kalk wirke. Benrath sieht die Ausscheidung von überschüssig gelöster Thonerde als die Ursache des Opakwerdens an (vergl. D. **192.** 239; **271.** 378). Zsigmondy (D. **271.** 40) sucht neuerdings nachzuweisen, dass ein Gehalt an Al_2Fl_6 die Gläser trübe: NaFl sowie Na_2SiFl_6 einem guten Kalkglase zugesetzt, sind nicht im Stande, dasselbe zu trüben. Dagegen geben NaFl und Thonerde, gemeinsam dem Glassatze zugefügt, gute Opalgläser. Wie Al_2Fl_6 scheint auch Fluorzink eine Trübung des Glases bewirken zu können; H. Schwarz theilt in seinen Glasstudien (Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. **1877.** 117) die Analyse eines Spathglases mit, in welchem das gänzliche Fehlen von Thonerde höchst bemerkenswerth ist:

SiO_2	67,80 %
Fe_2O_3	0,28 „
ZnO	9,20 „
CaO	8,00 „
MgO	1,22 „
Na_2O	9,05 „
K_2O	0,23 „
Fl	3,54 „
	99,32 %

Die Trübung ist wohl nur einer Bildung von Fluorzink und dessen Unlöslichkeit im Glasflusse zuzuschreiben. — In Bleigläsern scheint die Thonerde weniger lösl. zu sein als in Pb-freien Gläsern; so fand Hoek im sogen. „Französischen Opal“ (D. **224.** 624):

SiO_2	63,7 %	Al_2O_3	16,8 %
PbO	16,5 „	K_2O	2,3 „
Fe_2O_3	0,3 „		

er erhält durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Feldspath mit 22 Thln. Mennige, also ohne Fl, ein gutes Opalglas.

Die blauen, grünen, violetten und gelben Gläser werden zum Theil auch mit Knochenasche oder SnO_2 in geringerer Menge versetzt, um gefärbte Gläser zu erhalten, die auf das Auge einen weniger kalten Eindruck machen (vergl. Tscheuschner l. c. 119).

b. Die Entfärbungsmittel. Man unterscheidet 1. einfache, optisch oder chromatisch wirkende; 2. durch chemische Reaktion wirkende und 3. solche Entfärbungsmittel, die nach beiden Richtungen hin die Schmelze beeinflussen (Sprechsaal 1892. 25. 718).

α) Mangan. Die entfärbende Eigenschaft des MnO_2 ist schon bei seiner Verwendung als Färbungsmittel besprochen. Bei der Herstellung besserer Gläser muss man indessen mit MnO_2 als Entfärbungsmittel sehr vorsichtig arbeiten, da dasselbe dem Glase, besonders bei reflektirtem Licht, immer einen violetten Schein giebt. De Fontenay hat daher an Stelle des MnO_2 NiO als Entfärbungsmittel eingeführt.

β) Nickeloxydul. Die Färbungen des NiO sind sehr beständig; es färbt das Natronglas hyacinthfarben, das Kali- und Bleiglas bläu-

lich. Ein Gemenge von 68 Thln MnO_2, 23 Thln. grünem NiO und 2,8 Thln. Co_2O_3 giebt einem stark grünen, halbweissen Glase, in geeigneter Menge (diese muss durch Versuch festgestellt werden) zugesetzt, ein sehr brauchbares weisses Glas. Der Ni-Färbung ist ein schwacher Stich ins Graue eigenthümlich (D. 1889. **273.** 90).

γ) Zinkoxyd. Henrivaux (Le verre et le cristal 254) zieht ZnO dem MnO_2 vor (vor allen Dingen bei dem Spiegelglase), ohne sich jedoch des Näheren über seine Wirkung auszulassen.

δ) Arsenige Säure. Die arsenige Säure (Arsenik) ist eins der gebräuchlichsten Entfärbungsmittel, indem sie sich bei Gegenwart von oxydirbaren Substanzen im Glase zu flüchtigem As reduzirt. Sie reduzirt aber auch sauerstoffhaltige Substanzen, wie z. B. violettes Manganoxydsilikat, indem sie dabei in Arsensäure übergeht. Zugleich befördert sie wie die Kartoffel, in das geschmolzene Glas geworfen, durch starkes Aufwallen der Glasmasse eine innige Mischung des Glassatzes.

ε) Salpeter. Eine mechanische und daher reinigende Wirkung auf das Glas erzielt man ebenso mit Salpeter; derselbe wirkt dabei gleichzeitig auch oxydirend.

ζ) Sauerstoff. Bei dem Schmelzen des Glassatzes unter Benutzung eines durch die Glasmasse geleiteten O-Stromes kommt der O auch als Entfärbungsmittel in Betracht, indem das dunkelgrün färbende Eisenoxydulsilikat in das gelbe, weniger stark färbende Oxydsilikat übergeführt wird. (Vergl. über das Schmelzen mit O weiter unten.)

Oefen.

Die zur Glasfabrikation dienenden Oefen theilt man ein in: 1. Schmelzöfen und 2. Vorwärm- und Kühlöfen; dieselben haben je nach ihrer Bestimmung eine besondere Bauart; letztere sind mit den Schmelzöfen meistens verbunden, diese werden nach der Form der zum Schmelzen dienenden Gefässe unterschieden in Hafen- und Wannenöfen.

a) Hafenöfen. Ursprünglich kannte man nur die Hafenöfen; dieselben bestehen aus einem Feuer- und einem Schmelzraum. Letzterer, welcher 6 bis 12 Glashäfen aufnimmt, liegt über dem Feuerraum; er ist entweder viereckig, rund oder oval. Seine Decke ist gewölbt, die Häfen sind längs der Wandung auf den „Bänken" *bb* (Fig. 155) aufgestellt und die Flamme tritt, auf einem unter der Sohle befindlichen Rost erzeugt, durch einen in der Mitte des Bodens befindlichen Kanal *c* in den Schmelzraum ein. Sie steigt zur Decke auf, indem sie die zur Verflüssigung der Schmelze dienenden Häfen umspült, bricht sich an der Wölbung und entweicht aus seitlichen Abzügen in die mit dem Hauptofen verbundenen Vorwärm- und Kühlöfen. Vor jedem Hafen befindet sich das Arbeitsloch *l*, durch welches der Glasbläser den Hafen beobachten und den geläuterten Glasfluss zum Verarbeiten mit der Pfeife herausnehmen kann. Die Figur 155 veranschaulicht den Grundriss eines mit einem Vorwärm- bezügl. einem Kühlofen *O O* und zwei Temperöfen *T* verbundenen viereckigen Schmelzofens, wie er in der Hohlglasfabrikation verwendet wird. Die Schmelz- oder Werköfen müssen auf trockenem Grunde stehen und durch mehrere Pflasterschichten gegen Feuchtigkeit aus dem Erdreich geschützt sein, um den

Brennmaterialverbrauch ökonomisch zu gestalten. Zu ihrem inneren Ausbau dürfen nur feuerbeständige Materialien verwendet werden. Früher geschah dies in der Weise, dass man ungebrannte feuchte oder trockene Steine auf einander schichtete und durch einen der Steinmasse gleichartigen Brei von Chamotte, Thon und Sand dichtete und verschmierte, so dass der ganze Ofen nach dem Trocknen ein Ganzes ohne Fugen bildete. Diese Bauweise hatte den Nachtheil, dass beim Austrocknen und Anwärmen des Ofens in Folge der Schwindung der ungebrannten Steine Risse kaum zu vermeiden waren. Jetzt verwendet man zum Ofenbau fertig gebrannte Chamottesteine, soweit die dem Feuer zugekehrten Innenwände in Frage kommen; nach aussen werden Ziegelsteine vermauert. Die Gewölbe stellt man aus Dinasbricks her, welche 98 bis 99 % Kieselsäure enthalten. Zu den Bänken, auf denen

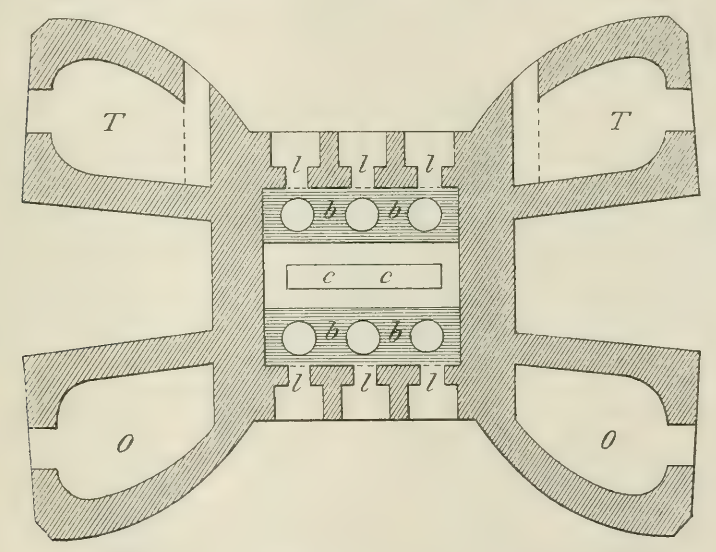
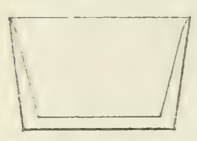


Fig. 155. Schmelzofen mit Vorwärm- und Temperofen.

die Schmelztiegel stehen, wird meistens guter, dichter Sandstein verwendet. Je nach der Strengflüssigkeit des zu fabrizirenden Glases und der Widerstandsfähigkeit des Chamottematerials gegen die Einflüsse der hohen T. hält der Ofen 1 bis 1 ¾ Jahre, eine Zeitdauer, die sich bei der Herstellung leichtflüssiger Bleigläser allerdings bis zu 4 oder 5 Jahren erweitert.

Die Glashäfen, welche sich jede Glashütte nach Bedarf selbst anfertigt, sind starkwandige, meist runde, offene oder bedeckte Schmelzgefässe aus feuerfestem, mit Chamotte vermischtem Thon, die sich nach unten verjüngen (vergl. Fig. 156). Bei der Anfertigung derselben ist nicht nur auf möglichst grosse Dichte und Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse des schmelzenden Glases Bedacht zu nehmen, sondern auch der Neigung des Hafens, in Folge zu grosser Schwindung beim Anwärmen zu reissen, vorzubeugen. Je feiner das Chamottekorn ist, desto mehr kann man davon einem plastischen Thon zusetzen; die Masse gewinnt zwar an Festigkeit und Gleichmässigkeit, ist aber gegen

Wechsel der T. wenig widerstandsfähig. Das Umgekehrte tritt bei der Anwendung eines groben Chamottekorns ein. Am besten wendet man gleichzeitig grobes und feines Chamottemehl an. Bei sehr fetten Thonen nimmt man auf 1 Thl. rohen Thon 2 Thle. gebrannte Materialien, bei weniger plastischen beides zu gleichen Theilen. Es empfiehlt sich für die Herstellung möglichst feuerbeständiger Tiegel hart, d. h. bis zur Sinterung gebrannte hochfeuerfeste Schieferthone als Chamotte oder Magerungsmittel zu verwenden und als rohen Thon fette, schon bei niederer T. sich verdichtende Sorten auszuwählen, als welche z. B. der Grossalmeroder, der Vallendarer, Klingenberger, Hettenleidelheimer Thon (vergl. Seger, Thonind.-Ztg. 1890; Ch. Z. Rep. 1890. **14**. 164) und andere geschätzt werden. Vorzügliche, sehr dicht brennende Thonschiefer sind z. B. die besseren Qualitäten von Müglitz und Briesen in Mähren (vergl. Verf., Thonind.-Ztg. 1891. **15**. 462) und der Rakonitzer Schieferthon.


Fig. 156. Glashafen.

Der Hafen muss langsam trocknen; je nach seiner Grösse dauert dies einen oder mehrere Monate. Vor allen Dingen sind die Häfen beim Trocknen vor Luftzug zu schützen, damit nicht durch schnelleres Trocknen auf einer Seite eine ungleichmässige Schwindung und in Folge dessen Spannungen eintreten, durch die ein Zerreissen des Tiegels herbeigeführt wird. Seit einigen Jahren bedient man sich auch in Deutschland wie schon früher in England und Frankreich grösserer Häfen von 0,5 bis 1 m Durchmesser und ebensolcher Höhe. Nach Stein (vergl. Tscheuschner S. 164) gibt man je nach der zu schmelzenden Glasmasse den Häfen folgende Abmessungen:

Inhalt	Höhe	Durchmesser oben	Durchmesser unten
60 kg	0,366 m	0,366 m	0,314 m
90	0,418	0,418	0,366
112	0,470	0,470	0,410
200	0,523	0,523	0,470
300	0,627	0,627	0,523
1000	0,785	0,785	0,654

Die grösseren Häfen bedürfen weniger Brennmaterial als die kleinen; schon aus diesem Grunde sind sie den kleinen Schmelzgefässen meist vorzuziehen. Die bedeckten Häfen sind haubenartig gestaltet und werden hauptsächlich zum Einschmelzen von Bleiglas verwendet, um die Fritte vor der Einwirkung des Rauches und der Flugasche zu schützen (Fig. 157*a*). Einen eigenthümlichen bedeckten Tiegel zeigt im Durchschnitt Fig. 157*b*. In der Mitte desselben ist eine Scheidewand angebracht, welche unten gegen den Boden des Tiegels hin eine Oeffnung hat. Durch *A* wird der Glassatz eingetragen, hier schmilzt er und steigt als geläutertes Glas unter der Scheidewand auf und wird von *B* aus verarbeitet. Die Unreinigkeiten bleiben in *A* zurück. Viereckige Häfen, sogen. Glaswannen (Fig. 157*c*), wendet man in der Gussspiegelfabrikation an; sie haben in der Mitte der Umfassungsseiten einen Falz zum Eingreifen der Zangen, damit sie gefasst und gehoben werden können.

Nachdem die Häfen vollständig trocken geworden sind (zuletzt bei 40 bis 50°), kommen sie in die auf gleiche T. abgekühlten Aufwärm-(Temper-)Oefen. Das Aufwärmen geschieht durch ganz allmähliches Verstärken des Feuers. Ist der Hafen auf die zum Schmelzen des Glases erforderliche T. gebracht, so wird er mit Glasbrocken beschickt. Würde man einen neuen Hafen sogleich mit ungeschmolzenen Materialien füllen, so würden die Alkalien den noch nicht ausreichend dicht gebrannten Hafen erheblich angreifen. Deshalb lässt man den Hafen entweder während einer ganzen Arbeitsschicht 25 bis 40 Stdn. leer gehen, oder man füllt ihn mit schon durchgeschmolzenem Glase an, welches in seine Innenwand weniger leicht eindringt, sondern die-

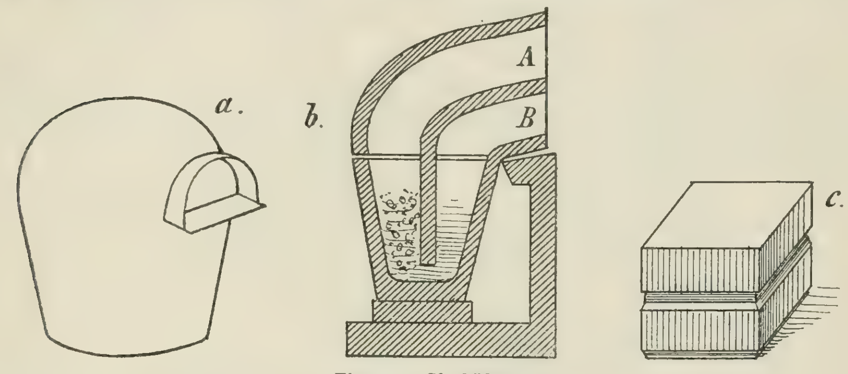


Fig. 157. Glashäfen.
a Haubenhafen, *b* Haubenhafen im Durchschnitt, *c* Glaswanne.

selbe durch Aufnahme von Thonerde mit einer Glasur bedeckt. Diese letztere Methode nennt man das Einglasen der Häfen.

Das Befeuern der Oefen geschah früher allgemein mit Holz; dasselbe ist aber wegen seines hohen Preises seit dem Erschliessen der mächtigen Steinkohlenlager jetzt mehr und mehr durch die Kohle verdrängt. Holzfeuerung findet man gegenwärtig nur noch vereinzelt in Böhmen, im Bairischen Wald, in einigen waldreichen deutschen Mittelgebirgen (Thüringen) und im süddeutschen Oberland. Bei der empfindlichen Natur des Glases braucht man ein möglichst reines, rauchfreies Feuer. Die vor einigen zwanzig Jahren durch Siemens erfolgte Einführung der Gas- und Regeneratorfeuerung ist daher als ein grosser Fortschritt zu bezeichnen; sie ist für die Glasindustrie epochemachend geworden und hat sich im In- und Auslande schnell verbreitet. Weniger Eingang haben die Systeme von Schinz, Nehse, Pütsch, W. Dillinger und der Ofen von Boëtius gefunden.

In den 340 Glashütten mit etwa 600 Oefen, die im Jahre 1877 im Deutschen Reich in Betrieb waren, vertheilen sich die einzelnen Ofensysteme wie folgt:

264	Oefen mit	direkter Feuerung
208	„ „	Siemens-Regenerativ-Oefen
67	„ nach	Boëtius
22	„ „	Nehse
21	„ „	Pütsch
7	„ „	Schinz.

Die Vortheile der Regenerativöfen von F. Siemens bestehen darin, dass sie: 1. eine hohe Verbrennungs-T. und eine bedeutende Brennmaterialersparniss erzielen, indem die aus den Oefen abziehenden Heizgase zum Vorwärmen des Generatorgases und der Verbrennungsluft benutzt werden; 2. die Vergasung minderwerthiger Brennstoffe ermöglichen.

Gegenüber den Oefen mit direkter Feuerung ist die Brennstoffersparniss bei den Siemens'schen Wannenöfen für 1 Ctr. Glas folgende:

Regenerativ-Wannen-Ofen nach Siemens		Ofen mit direkter Feuerung
1 Ctr. Holz	gegen	8 Ctr. Holz
2 „ Braunkohle	„	6 bis 8 „ Braunkohle
0,5 bis 0,75 „ Steinkohle	„	3 bis 4 „ Steinkohle

In vorzüglicher Weise lässt sich z. B. auch der Torf für die Gasfeuerung verwerthen. Im Deutschen Reich heizten 1890 mit Torf allein 27 Glashütten [1], in Oesterreich-Ungarn 4; davon entfallen auf:

	Tafel-,	Hohl-,	Spiegelglas
In Preussen	10	9	—
„ Oldenburg	1	—	—
„ Baiern	2	1	3
„ Sachsen	1	—	—
„ Oesterreich-Ungarn	1	3	—

Der Torfverbrauch beträgt im Siemens-Ofen für 1 Ctr. halb- und dreiviertelweisses Spiegelglas 0,7 Klafter = 2 Ctr. (Sprechsaal **1890**. 339). Mit Braunkohle allein stellten 1890 im Deutschen Reich 24 Hütten Tafel-Weisshohlglas, Flaschen- und Spiegelglas her, während ebendaselbst:

97 Hütten mit Holz
14 „ „ „ und Torf
11 „ „ „ „ Steinkohlen
5 „ „ „ Braunkohlen und Torf
1 „ „ „ Stein-, Braunkohlen und Torf
1 „ „ Steinkohlen und Briquettes
2 „ „ Koks (Elsass-Lothringen)

feuerten. Nach praktischen Versuchen der Königl. bayrischen Staatsbahn bedarf man bei direkter Feuerung, um den Effekt der Ruhrkohle = 1 gesetzt zu erreichen:

Holz	2 Thle.
Stichtorf	1,66 bis 2,12
Presstorf	2,2
Kugeltorf	1,8 bis 2,1
Braunkohle	1,5 bis 2
Steinkohle	1,1 bis 1,33.

(Sprechsaal **1890**. 400.)

[1]) Torfheizung wurde zuerst in Bayern 1843 auf der Annahütte verwendet. Vor Anlage der Siemens-Oefen wurden für 100 kg Glas 800 kg Torf verbraucht (Sprechsaal 1890. **23**. 339).

Endlich haben die Gasöfen vor der direkten Feuerung eine viel reinere, von Russ und Flugasche freie Flamme voraus.

Der Siemens'sche Ofen besteht aus zwei Theilen: dem Schmelzofen mit dem Regenerator und dem Generator. Letzterer dient zur Erzeugung des Gases und ist räumlich von dem Schmelzofen getrennt, dem das zum Betriebe nöthige Gas durch einen weiten Gaskanal zugeführt wird.

Durch die Schüttvorrichtung *S* wird das Brennmaterial (Torf, Braunkohle, Steinkohle oder Holz) in den Generator (Fig. 158) in Zwischen-

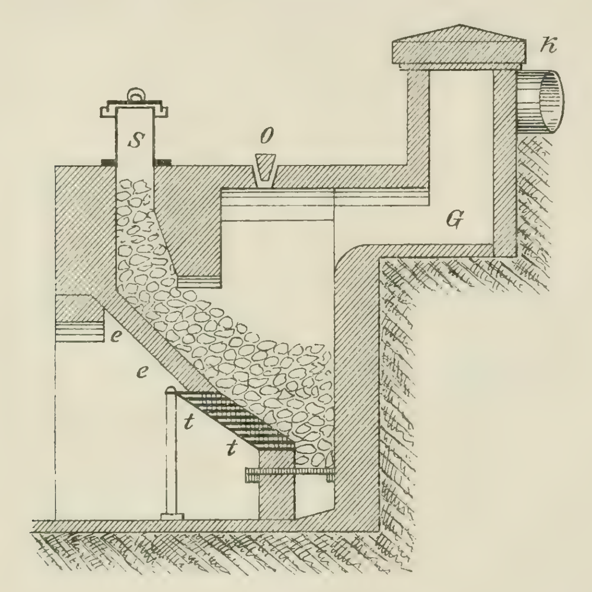


Fig. 158. Generator.

räumen von einigen Stunden eingebracht. Es fällt auf die schiefe Ebene *ee*, deren unterer Theil *tt* einen Treppenrost bildet, auf welchem sich der Brennstoff in hoher Schicht auflagert und bei mangelndem Luftzutritt unvollkommen verbrennt, so dass brennbare Gase entweichen. Bei *O* im Gewölbe befindet sich eine Schüröffnung, welche für gewöhnlich geschlossen ist. Das Gas besteht aus einem Gemenge von CO und N und gelangt mit einer T. von etwa 150 bis 200° in das Gasrohr *G* und von da durch den Gaskanal *K* zum Gasofen. Der obere Theil des Schmelzofens ist dem gewöhnlichen Hafenofen ähnlich, viereckig, aus Chamottesteinen erbaut, mit Dinasbricks gewölbt und mit Eisenschienen verankert (Fig. 159 bis 161); in seinem unteren Theil befinden sich die Regeneratoren R_1, R_2, R_3, R_4. Dieselben sind mit versetzten Chamottesteinen versehene Räume, welche zu je zweien ein System bilden. Das aus dem Generator stammende Gas gelangt durch den Gaszuführungskanal *g* in den Regenerator R_1, welcher sich im Glühen befindet, erhitzt sich dort und tritt mit der zu seiner Verbrennung nöthigen Luftmenge gemischt, welche durch den Kanal *l* über dem glühenden Regenerator R_2 zugeführt wird, bei a_1 in den Schmelzofen ein. Der

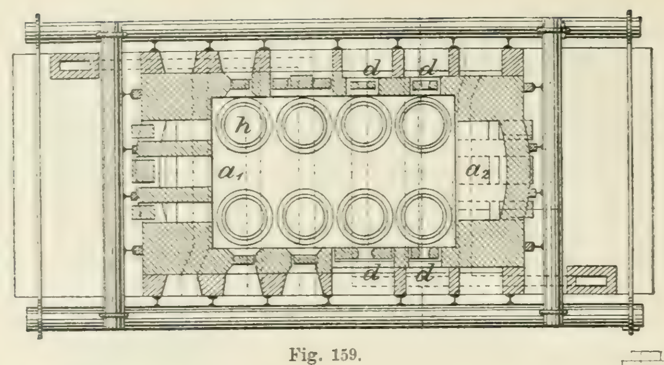


Fig. 159.

Fig. 160.

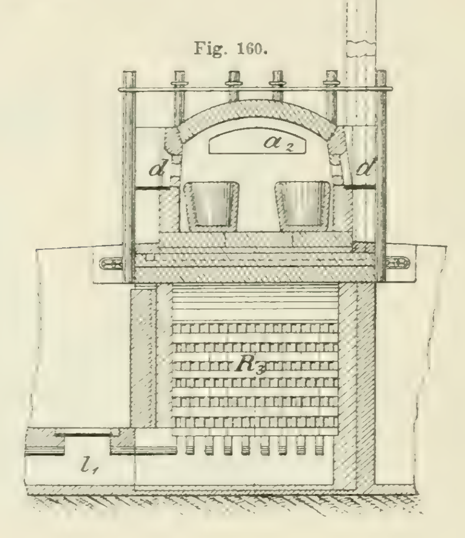
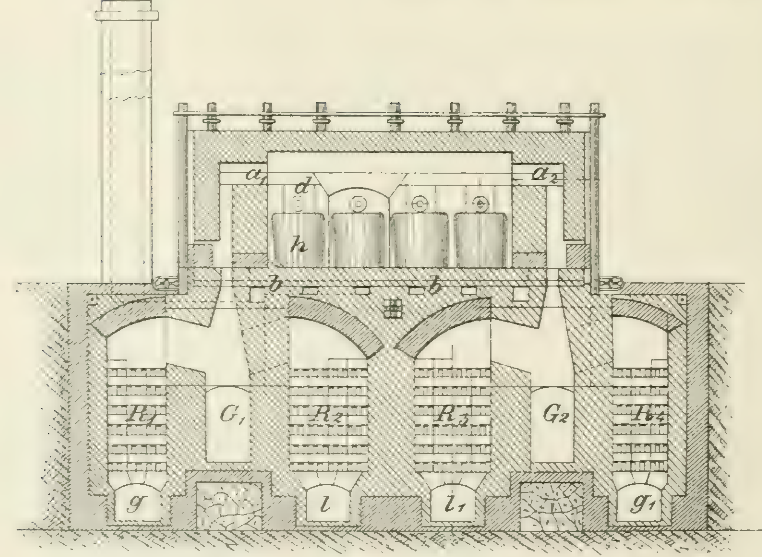


Fig. 159 bis 161.

Hafen-Ofen mit Regenerativfeuerung nach Siemens.

Fig. 159 Grundriss.
„ 160 Querschnitt.
„ 161 Längsschnitt.

Fig. 161.



Schmelzraum, welcher beispielsweise acht Häfen in zwei Reihen enthält, ist in seiner neueren Konstruktion nach dem Siemens'schen Prinzip der freien Flammenentfaltung weiter als die früher gebräuchlichen engen Oefen gebaut. Bei a_2 verlassen die Feuergase den Ofen, durchstreichen die kalten Regeneratoren R_3 und R_4, ihre Hitze an dieselben abgebend. Nachdem das Regeneratorensystem I (g und l) sich abgekühlt und das zweite System (g_1 und l_1) sich hinreichend erwärmt hat, wird der Gasstrom durch Umschalten in entgegengesetzter Richtung geleitet und so fort.

Auf diese Weise lagern die Feuergase den grössten Theil ihrer Wärme in den Regeneratoren ab und gelangen abgekühlt in die Esse. Die über den Häfen befindlichen Ausschnitte d sind die Arbeitslöcher; unter den Bänken befinden sich Züge b, welche mit dem Schornstein in Verbindung stehen. Dieser saugt durch dieselben kalte Luft an, wodurch die Bänke gekühlt werden. Die Bänke sind etwas geneigt, damit das überfliessende Herdglas in die Glastaschen G_1 und G_2 fliessen und hier gesammelt werden kann (Ost, Lehrbuch der techn. Chemie **1890**. 198).

Bei den Gasöfen beträgt die Brennmaterialersparniss gegenüber den älteren Glasöfen bis zu 50%, man kann in ihnen, ohne eine Reduktion befürchten zu müssen, Bleiglas schmelzen. Der Betrieb der Oefen ist kontinuirlich; während der einen Hälfte des Tages wird gemeinhin geschmolzen, in der anderen Zeit wird die Schmelze verarbeitet, darauf werden die Häfen von Neuem beschickt.

Durch die Anordnung von Häfen ist indessen ein im Verhältniss zur gewonnenen Menge des Glases grosser Schmelzraum erforderlich, der eine verhältnissmässig bedeutende Menge Brennstoff erfordert. Dazu kommt die mit erheblichen Kosten verknüpfte Herstellung und Unterhaltung der Häfen, und der mit ihrem Bruch verbundene Verlust an Glasmasse und Aufwand an Zeit und Arbeit.

b) Wannenöfen. Diese Mängel sind beim Wannenofen, einem nach der wannenartigen Gestalt des Schmelzbehälters benannten Flammofen, wesentlich verringert, während andererseits die Ausbeute an fertigem Glas im Verhältniss zu der aufgewendeten Brennmaterialmenge eine bei Weitem grössere ist. Der Wannenofen (1870 von Fr. Siemens konstruirt) eignet sich in erster Linie für den Grossbetrieb. Die muldenförmigen Wannen W, W_1, W_2 (Fig. 162 bis 164) werden bei O, O_1, O_2 mit dem Gemenge beschickt, von dem man in dem Maasse wie der Satz niederschmilzt, immer neue Partien hinzufügt. Die Figuren veranschaulichen einen dreitheiligen Wannenofen, in welchem in jeder Wanne eine besondere Glasart geschmolzen werden kann; die Regeneratoren liegen in der Längsachse des Ofens neben einander, so dass R_1, R_3 für Gas und R_2, R_4 für Luft bestimmt sind. Gas und Luft treten bei a_1 ein und bei a_2 aus, bezw. umgekehrt. In der Mitte der Abtheilungen ist die Hitze am höchsten, die Glasmasse am dünnflüssigsten und im Läuterungsprozess begriffen; nach den Arbeitsöffnungen d, d, d hin wird die T. durch stärkeres Kühlen der Sohle erniedrigt und die Glasmasse erhält die zum Verarbeiten erforderliche Zähflüssigkeit. Vor den Arbeitsöffnungen schwimmen Ringe oder Schiffchen aus Chamotte, vor denen sich die Glasmasse aufstaut, bis sie überfliesst und sich beim Auf- und Absteigen über die

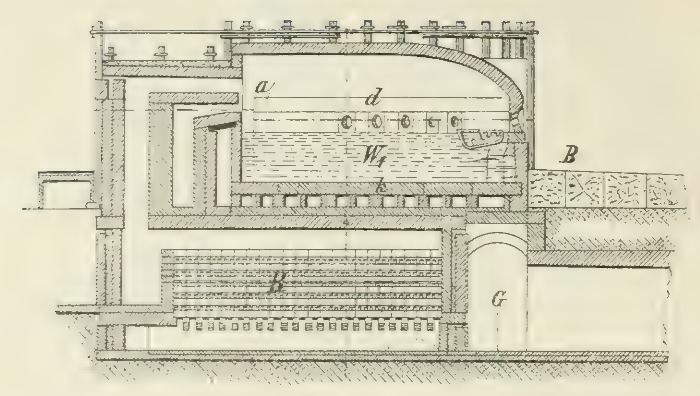


Fig. 162.

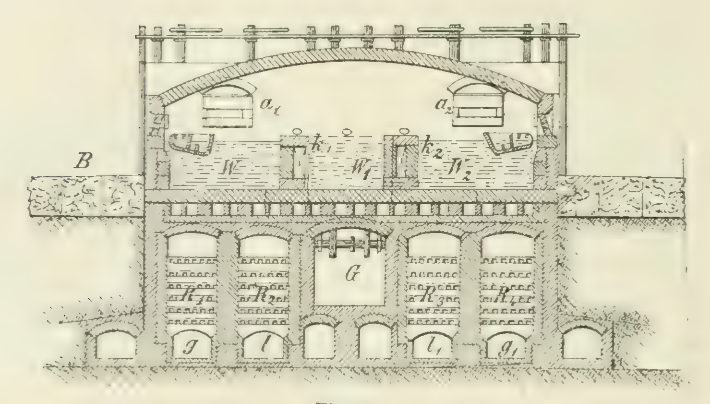


Fig. 163.

Fig. 162 bis 164.
Wannenofen von Siemens
mit Regenerativfeuerung.

Fig. 162 Querschnitt.
„ 163 Längsschnitt.
„ 164 Grundriss.

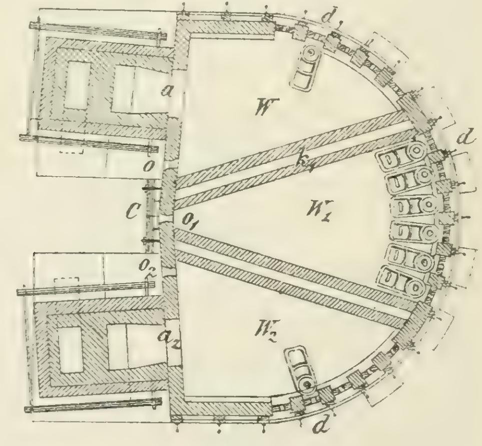


Fig. 164.

Wandungen derselben läutert (Ost, Lehrbuch der techn. Chemie 1890. 200).

Eine Hauptschwierigkeit in der Bauart des Wannenofens, welche darin bestand, dass die Wandungen und die Sohle der mit der Glasmasse in Berührung kommenden Wanne gegen die auflösende Wirkung des Glases nicht widerstandsfähig genug waren, wird durch Kühlung der Chamottewände und des Bodens beseitigt, indem sie ein kalter Luftstrom durch in und unter denselben angebrachte Züge in geeigneter Weise umspült. Die erwärmte Luft wird durch die Zugessen abgesaugt. Mit der Konstruktion von Wannenöfen haben sich ausser Siemens verschiedene andere Erfinder beschäftigt (Lührmann, Lauffgen [Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 276] u. A. m.), und auch von Siemens ist die Bauart der Wanne mehrfach abgeändert worden. Eine von der obigen Beschreibung abweichende Bauart des Ofens ist die, dass die einzelnen Abtheilungen durch die Scheidewände mit einander kommuniziren und die Mulde durch die Scheidewände in den Schmelz-, Läuterungs- und Arbeitsraum getheilt ist. Der Schmelzraum wird mit dem Gemenge beschickt; sobald die Schmelze in demselben bis zu einer gewissen Höhe angewachsen ist, ergiesst sie sich durch in der ersten Scheidewand befindliche senkrechte Kanäle über die Brücke der ersten Scheidewand in die zweite Abtheilung, den Läuterungsraum. Während des Ueberfliessens ist das Glas der stärksten Einwirkung des Feuers ausgesetzt, so dass die in der Glasmasse etwa noch enthaltenen, nicht gänzlich aufgelösten Sandkörnchen möglichst gelöst werden. In dem Läuterungsraum steigen die Bläschen aus der dünnflüssigen Masse auf, das Glas wird spezifisch schwerer, das geläuterte Glas sammelt sich am Boden und steigt durch Kanäle, welche sich in der zweiten Scheidewand befinden, in den Arbeitsraum, in welchem die Masse etwas kühler gehalten wird und sich in Folge dessen zu der erforderlichen Zähflüssigkeit, wie sie zum Verarbeiten erforderlich ist, verdickt. In derartig konstruirten Oefen können mehrere verschiedene Glasarten natürlich nicht neben einander geschmolzen werden.

In den Wannenöfen wird gegenüber den Hafenöfen ein Drittel des Raumes für die Glasmasse gewonnen; sie sind nicht nur für Flaschenglas, sondern auch für weisses und farbiges feines Hohl- und Tafelglas in Betrieb. Die Wanne wird, so lange sie intakt ist, nie ausser Betrieb gesetzt, ist also stets mit schmelzendem Glase gefüllt. Der Wannenofen geht viel heisser als der Hafenofen; man ist deshalb im Stande, in der Wanne schwer schmelzbare, kieselsäurereichere und daher gegen die Atmosphärilien, gegen Säuren und Alkalien beständigere Glassorten zu schmelzen.

Schmelzen des Glases.

Die Rohmaterialien des Glassatzes werden zerkleinert und als trockenes Pulver mit einander gemengt. Früher wurde der Glassatz, bevor man den Hafen mit dem Gemenge beschickte, allgemein bis zum beginnenden Schmelzen gefrittet. An einigen Orten ist dies auch noch heute Brauch, da das vorhergehende Fritten wesentliche Vortheile vor dem Schmelzen des rohen Versatzes hat. Die Fritte nimmt in Folge

des Austreibens von CO_2 und H_2O einen geringeren Raum ein, als der nicht calcinirte, zu Anfang des Einschmelzens sich aufblähende Satz. Das Schmelzen des Glases wird beschleunigt und es wird Brennmaterial gespart, da die Fritte ein viel höheres Wärmeleitungsvermögen hat als das nicht gefrittete Gemenge. Zudem werden die Alkalien durch das Fritten zum grössten Theil schon an die Kieselsäure gebunden und in Folge dessen die Häfen beim Schmelzen weniger angegriffen.

Das Fritten geschieht in den sogen. Fritte-Oefen, die mit dem Schmelzofen verbunden sind. In England frittet man fast noch allgemein, während die deutschen Fabriken es meist aufgegeben haben. Die Ansicht, dass beim Schmelzen im Wannenofen eine weniger sorgsame Vorbereitung der Rohmaterialien gestattet und eine vollständige Zerkleinerung unnöthig sei und der Feldspath, Granit u. s. w. in faustgrossen Stücken in die Wanne gethan werden können, entspricht den Erfordernissen der Wirklichkeit, sobald es darauf ankommt, gute Fabrikate herzustellen, nicht. Trotz der höheren Hitze im Wannenofen ist es nöthig, den Glassatz sorgfältig vorzubereiten und zwar um so mehr, je gleichmässiger man die Schmelze erzielen will.

Die Glassätze sind nicht allein der Zusammensetzung der Gläser entsprechend schwerer oder leichter flüssig, Pb-frei oder Pb-haltig, sondern auch je nach der Auswahl der Rohstoffe verschiedenartigste Gemische, für deren Zusammenstellung zum Theil die Wohlfeilheit der örtlichen Rohmaterialien, nicht minder aber der Charakter der zu erzeugenden Waare bestimmend sind. So verwendet man für gemeines Flaschenglas anstatt schwer schmelzbarer reiner Quarzsande leichterflüss., schluffige, lehmartige Sande, Schlacken, zuweilen Seesand, Mergel, Basalt, Feldspath und alkalihaltige Thonsorten, dagegen die das Fabrikat vertheuernden Alkalien als Sulfat oder Karbonat nur in geringerer Menge. Manchen Basalten, Graniten, Schlacken und Laven wird man verhältnissmässig wenig Kalk zuzusetzen brauchen, um mit Hülfe derselben brauchbare Flaschengläser herzustellen. So wurde auf Anrathen Chaptal's 1780 (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 1885. 111) in der Gegend von Alais die Lava des ausgebrannten Kraters von Montferrier mit Steinkohle ohne irgend welchen Zusatz zu Glas geschmolzen und zu Flaschen verarbeitet. In allen Fällen erfordert ein sorgfältig geleiteter Betrieb die Kontrole der einzelnen Materialien durch die chemische Analyse, um so mehr dann, wenn Stoffe verarbeitet werden, die in ihrer Zusammensetzung vielfach Schwankungen unterworfen sind.

In dem Grade, wie die Wärme das eingelegte Gemenge der Rohmaterialien in den Häfen oder in der Wanne von aussen nach innen durchdringt, geht die Glasbildung vor sich; die flüssige Masse wallt auf, indem die sich entwickelnden Gase entweichen und die nicht in Glasmasse übergehenden Theile, wie Calcium- und Alkalisulfat, schwimmen unzersetzt als Galle obenauf oder gehen zum Theil auf den Boden der Häfen. Die Glasgalle ist leichter als das Glas, ihr SG. ist 1,8 bis 2; sie besteht hauptsächlich aus Na_2SO_4 und $CaSO_4$ mit wenig Sand- und Thoneinschluss. In grösserer Menge im Glasflusse eingeschlossen, beeinträchtigt sie seine Feinheit und Durchsichtigkeit, indem sie es rampig oder flockig macht, oder sich auch bläulich irisirend in dem Glase löst. Je mehr H_2SO_4 die Soda enthält, desto mehr Glasgalle steht zu erwarten. Wenn dieselbe völlig an die Oberfläche gekommen ist, legt

man zum zweiten, zum dritten oder zum vierten Mal in den Hafen ein, je nachdem Raum vorhanden ist. Sobald alles Glas geschmolzen und der Hafen gefüllt ist, wird das Aufsteigen der gesammten Glasgalle bewirkt, indem man den Ofen durch Oeffnen der Arbeitslöcher und der Klappe zum Schornstein etwas kühlt. Grosse Mengen von Galle muss man mit eisernen Löffeln abschöpfen; kleine Quantitäten werden durch Kohlenstaub, den man auf die Oberfläche der Häfen streut, abgebrannt (vergl. S. 713). Um eine innige Mischung des ganzen Hafeninhalts zu bewirken, werden nach dem Entfernen der Galle durch Eintauchen eines schnell verdunstenden Körpers (Kartoffel oder Arsenik) die spezifisch leichteren und schwereren Schichten der Schmelze durch einander gebracht und ausgeglichen. Das Glas wallt auf, grosse Gasblasen steigen empor, etwaige Galle und kleine Bläschen (Gispen) mit nach oben reissend. Gleichzeitig wird nun durch Klarmachen des Rostes eine möglichst gesteigerte Hitze bewirkt, damit der Läuterungsprozess durch die Dünnflüssigkeit des Glassatzes sich leichter vollziehen kann. Diese Operation heisst das Heissschüren. Sie dauert 4 bis 5 Stdn. Der normale Verlauf des Läuterungsprozesses ist für die Güte des Glases ausschlaggebend.

Die Fehler des Glases (Schlieren, Streifen, Blasen, Fäden u. s. w.) werden meistens durch zu geringe Dünnflüssigkeit, ungenügende Hitze und T.-Schwankungen beim Läutern verschuldet. Unaufgelöste Sandkörnchen oder vom Gewölbe in den Hafen gefallene Stückchen zeigen sich als Knoten und bilden die Rampen oder Thränen. Das Wolkigwerden des Glases kann seinen Grund in Entglasung haben. Enthalten Dünnschliffe des Glases Quarz, umgeben von stark lichtbrechendem Thonerdesilikat, so stammen nach Appert und Fouqué (Mon. de la céram. et de la verrerie **1890**. 85) diese Knoten vom Hafen her. Quarz ohne diese Wolken lässt auf unrichtige Zusammensetzung oder Mischung schliessen. Sinkt bei der Läuterung die T., so können Ausscheidungen von Wollastonit, Augit u. s. w. auftreten. Werden komplizirte Gegenstände zu lange unter häufigem Anwärmen ausgearbeitet, so werden sie zuweilen rauh, in Folge von Entglasung; thonerdehaltige Gläser entglasen weniger leicht als thonerdefreie (vergl. Weber, Ueber den Einfluss der Thonerde auf die Schmelzbarkeit des Glases. Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. **1889**).

Fliesst das geläuterte Glas wieder ruhig, so wird die dünnflüssige Masse durch allmähliches Abkühlen des Ofens (Kaltschüren) auf die zum Blasen geeignete Zähigkeit gebracht. Damit beginnt die Verarbeitung des Glases, die je nach der Art der zu verfertigenden Gegenstände eine besondere ist und bei den einzelnen Gruppen der Glasfabrikate näher betrachtet werden soll. Die Verarbeitung des Glases geschieht bei ungefähr 800°.

Verwendung von Sauerstoff zum Glasschmelzen. Neuerdings ist man bestrebt, das Glasschmelzen unter Anwendung von O zu betreiben, und es scheint, als ob die Verwendung desselben für die Glasindustrie von Bedeutung werden sollte. Der O, welcher in Stahlcylindern unter einem Druck von 120 Atm. steht, wird mittelst eines Regulators, welcher eine Druckreduktion bis zu 2 Atm. gestattet, in die Glasmasse eingeführt, wobei man ihn durch eine in letztere eintauchende Pt-Röhre leitet, welche in eine Spirale endet und mit Oeff-

nungen versehen ist. Der O muss zuerst langsam, dann schneller und schliesslich sehr schnell in die schmelzende Masse eintreten. Beim Schmelzen mit O wird nicht nur das Schmelzen der Glasmasse von Innen heraus befördert, sondern auch der Läuterungsprozess beschleunigt und die Blasenbildung vermindert. Die schnellere Verflüssigung der Glasmasse hat zur Folge, dass die Tiegel geschont und länger brauchbar sind. Die Ersparnisse hierdurch werden auf 30% geschätzt. Ausserdem (Sprechsaal 1893. **26**. 603; Ch. Z. Rep. 1893. **17**. 208) wird durch die Oxydation des dunkelgrün färbenden Eisenoxydulsilikates zu hellgelbem Oxydsilikat die Farbe des Glases abgeschwächt und die Verwendung von Arsenik überflüssig gemacht. Vergleichende Versuche von in Häfen eingeschmolzenem Tafelglas, bei denen ein Hafen mit, ein anderer ohne O betrieben wurde, zeigten, dass die Farbe des mit O geschmolzenen Glases um 8% geringer war als die Farbe des ohne O geschmolzenen Glases. Die Zeitdauer von der ersten Füllung an bis zur Fertigstellung des Glases zum Giessen betrug 9 gegen 15 Stdn., entsprechend einer Zeitersparniss von 40%; bei Flintglas betrug die Zeitersparniss sogar 50%. Der Gaszufluss wird je nach dem Verlauf und dem Fortschritt der Schmelzung geregelt. Auf 1000 kg Fensterglas werden etwa 600 l O verbraucht. Das mit O geschmolzene Glas soll leichter zu verarbeiten und besonders für Tafelglasgiessereien geeignet sein. Mehrere englische Fabriken haben das Verfahren, welches von A. M. Villon (Bl. **1893**. [3.] Sér. 9. 632; Ch. Z. Rep. 1893. **17**. 230) stammt, bereits eingeführt.

Wirthschaftliches. Die ältesten Hafenöfen (Sprechsaal 1891. **24**. 62, 1015; D. 1893. **289**. 296) mit direkter Feuerung bester Konstruktion brauchten 2000 bis 2350 kg, Gashafenöfen 1500 und die Wannenöfen 750 kg Steinkohlen zum Lauterschmelzen von 1000 kg Glasgemenge. Letzteres kostet für halbweisse Flaschen, Fensterglas u. dgl. ungefähr 15 M., so dass sich das Verhältniss des Gemengewerthes zu dem Kohlenwerthe bei den verschiedenen Systemen annähernd wie 3 : 4 bezw. 3 : 3 bezw. 3 : 1,5 stellt. Das Verhältniss des Gemengewerthes zum Arbeitslohn dürfte dagegen beim Pressglas wie 3 : 3, bei erblasenen Flaschen u. dgl. wie 3 : 5 und bei der Tafelglasfabrikation, welche grosse Geschicklichkeit erfordert, wie 3 : 12 sich stellen.

Eintheilung der Gläser nach ihrer Zusammensetzung.

Man unterscheidet nach den Bestandtheilen des Glases zwei Hauptklassen:
1. Kalkgläser (bleifreie).
2. Bleigläser.

Eine Abart des Pb-freien Glases ist das in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften von den eigentlichen Gläsern abweichende Wasserglas. Wir werden es deshalb zum Schluss des Artikels als Anhang betrachten.

Nach seiner Fabrikationsweise, Form und Verwendung theilt man die Kalk- bezw. Bleigläser in folgende Gruppen ein:

1. Kalkgläser:
   a) Hohlglas.
   b) Tafelglas.
   c) Hartglas.
2. Bleigläser.
   a) Krystallglas.
   b) Flintglas (farblos).
   c) Strass.
   d) Buntglas (bemalte Gläser).
   e) Besondere Glasarten.

1. Die Kalkgläser.

Zusammensetzung und Eigenschaften. Man unterscheidet Natron-Kalkgläser (Natrongläser) und Kali-Kalkgläser (Kaligläser); ihre Zusammensetzung lässt sich durch die allgemeine Formel xNa_2O oder $xK_2O + yCaO + nSiO_2$ ausdrücken (in den Bleigläsern ist CaO durch PbO vertreten). Das Verhältniss der Basen zur Kieselsäure wie dasjenige der Alkalien zum Kalk ist grossen Schwankungen unterworfen. In dem Verhältniss der Alkalien zum Kalk wies schon Berthier (Tscheuschner, Handb. d. Glasfabrikation **1885**. 32) bei grünen Flaschengläsern Schwankungen von 1 : 2 bis 2 : 3, Dumas von 1 : 1 bis 2 : 3 und Maumené von 1 : 1 bis 3 : 2 nach, entsprechend einem Kalkgehalt von 57 bis 180 Thln. auf je 100 Thle. Natron. Rücksichtlich des Verhältnisses der Basen zur Kieselsäure bewegen sich die Schwankungen zwischen 2 Aeq. Base auf 3 bis 9 Aeq. Säure. Berthier erkannte bereits, dass das Glas mit steigendem Kieselsäure-Gehalt strengflüssiger, schwerer verarbeitbar und härter wird, während es durch den Gehalt an Kalk gegen Verwitterung und chemische Agentien an Widerstandsfähigkeit zunimmt. Weber zeigte dann, dass in einem Glase $1Na_2O : 1CaO : 6SiO_2$ bezw. $1K_2O : 1CaO : 6SiO_2$ unbeschadet seiner Widerstandsfähigkeit der Kieselsäuregehalt vermindert werden kann, wenn gleichzeitig der Kalkgehalt gegen das Alkali sich vergrössert und dass umgekehrt der Kieselsäuregehalt bei gleichzeitiger Vergrösserung des Alkali's und Verminderung des Kalkes vergrössert werden kann (Tscheuschner l. c. 62). Die Zusammensetzung guter, zu Fenstergläsern verarbeitbarer Kalkgläser schwankt nach Tscheuschner (Hdb. d. Glasfabr. 5. Aufl. **1885**. 317) im Allgemeinen zwischen den Werthen:

$$0{,}6\left(\begin{matrix}K_2O\\Na_2O\end{matrix} + 1CaO\right) 4{,}1SiO_2$$

und

$$1{,}0\left(\begin{matrix}K_2O\\Na_2O\end{matrix} + 1CaO\right) 6{,}0SiO_2.$$

Die besten Kalkgläser, sogen. Normalgläser sind Trisilikate und entsprechen der Formel: $1K_2O$ (bezw. $1Na_2O$) $1CaO + 6SiO_2$; sie enthalten also in 100 Thln.:

	Kalikalkglas:	Natronkalkglas:
SiO_2 . . .	70,8 %	75,5 %
CaO . . .	10,9	11,6
K_2O . . .	18,3	—
Na_2O . . .	—	12,9

Sofern die Weber'sche Probe und die Bestimmung des durch Behandlung des Glases mit 10 % HCl Gelösten dafür massgebend erscheinen, hängt die Widerstandsfähigkeit der Gläser gegen atmosphärische Einflüsse wesentlich von der Formel des Glases ab. Nimmt man an, dass gleiche Mol. der Alkalien und der anderen Basen (CaO, BaO, PbO oder ZnO) vorhanden sind, so schützen nach Schwarz (Glasstudien. Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. **1887**. 204) 6 Mol. SiO_2 sehr vollkommen, 5 Mol. SiO_2 eben noch genügend vor der Zersetzung, während bei 4 Mol. SiO_2 eine starke Angreifbarkeit eintritt und bei 3 Mol. SiO_2 die HCl vollkommen aufschliessend wirkt.

So wurden bei 24stündigem Digeriren mit 9 Thln. 10%iger HCl bei 40° von fein gepulvertem Glase gelöst bei der Zusammensetzung:

$6SiO_2 . 1Na_2O . 1CaO$	0,15 %
$6SiO_2 . 1K_2O . 1CaO$	0,33
$6SiO_2 . 0{,}5Na_2O . 0{,}5K_2O . 1CaO$.	0,17
$5SiO_2 . 1Na_2O . 1CaO$	0,58
$5SiO_2 . 0{,}5Na_2O . 0{,}5K_2O . 1CaO$.	1,00
$4SiO_2 . 1K_2O . 1CaO$	7,70
$3SiO_2 . 1K_2O . 1CaO$	45,20

Mylius und Förster (B. 1889. **22**. 1092) untersuchten die Löslichkeit der Gläser in H_2O und gelangten dabei zu folgenden Ergebnissen:

1. Wasserglas zersetzt sich mit H_2O in freies Alkali und Kieselsäure, von welcher ein Theil, je nach Zeit, Konzentration und T., durch Alkali hydratisirt und dadurch gelöst wird.

2. Die Kaligläser sind bei Weitem löslicher als die Natrongläser, die Unterschiede verschwinden aber in dem Maasse, als die Gläser reicher an Kalk werden.

(Die Beobachtungen von Mylius und Förster stehen hier mit denen von Schwarz im Einklang, welcher fand, dass es für die Angreifbarkeit der Gläser von der Formel $\overset{I}{R}_2O.\ \overset{II}{R}O.\ 6SiO_2$ unwesentlich sei, ob sie Kali oder Natron enthielten.)

3. Natron und Kali werden im Glase sowohl durch Kieselsäure als durch Kalk gebunden. Die Widerstandsfähigkeit von Glas gegen H_2O wird durch das Vorhandensein von Doppelsilikaten von Kalk und Natron bezw. von Kalk und Kali bedingt.

4. In heissem H_2O sind von allen bekannten Glassorten die Pb-haltigen Flintgläser am wenigsten lösl. (Dies ist bemerkenswerth, da sie von Alkalien wie von Säuren leicht zersetzt werden.)

5. Die relative Angreifbarkeit der Gläser durch heisses H_2O ist von derjenigen durch kaltes H_2O verschieden. Auf Grund seiner Versuche zur Feststellung der Löslichkeit der Gläser in heissem H_2O, wobei die verschiedenen Gläser in Pulverform von bestimmter Korngrösse behandelt wurden, stellt Mylius folgende Löslichkeitsskala auf:

Glasart	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3 Fe_2O_3	MnO	MgO	PbO	ZnO	B_2O_3	SiO_2	As_2O_3	Löslichkeitsskala
Kaliwasserglas	3.4	27,1	—	0,2	—	—	—	—	–	69,3	—	291
Natronwasserglas	24,3	—	—	2,3	—	—	—	–	—	73,4	—	196
Gelbes, alkalireiches Glas .	15,4	13.2	5,4	1,8	3,9	0,05	—	—	—	60,5	—	34
Thüringer Glas	16,5	6,6	3,5	3,0	0,3	—	—	—	-	70,4	—	19
dto. von Tittel u. Co.	14,3	7,1	6,7	0,4	0,2	0.2	—	—	—	71,5	—	8
Fensterglas . .	16,7	—	7,5	0,8	—	—	—	—	—	74,9	—	8
Bleiglas 249 aus Jena	6,0	12,0	—	—	0,08	1,0	19,7		-	61,12	0,1	6
Böhmisches Glas	1,4	13,3	6,8	0,5	—	—	—	—	—	78,3	—	2.4
Bleikrystall aus Ehrenfeld . .	0,6	12,1	—	-	—	0,06	31.2	—	—	56,0	—	1,4
aus Jena:												
Thermometerglas 16 . .	14.0	—	7.0	2,5	—	—	—	7,0	2,0	67,3	—	1,0
Zinkglas 362	7,0	13,0	—	—	0,02	—	—	10,0	4,0	65,58	0,4	0,8
Bleiglas 434	1,0	8,3	—	—	0,04	—	36,8	—	—	53,66	0,2	0.6
Bleiglas 483	0,2	7,3	—	0,5	0,05	—	47,0	-	—	44,75	0,2	0,2
Bleisilikat	Spur	Spur	—	—	—	—	78,3	—	-	21,7	—	—

Das Verhalten der Gläser gegen Säuren studirte Förster (B. 1893. 26. 2915). Dabei wurde ermittelt, dass ein und dasselbe Glas stets die gleiche Menge verlor, ob es mit H_2SO_4, HCl, HNO_3 oder $C_2H_4O_2$ behandelt war und ob die einwirkende Säure tausendstel normal, normal oder 10fach normal war. Verf. kommt zu dem Schluss, dass Säuren in wässeriger Lösung keine merkliche, unmittelbare Wirkung auf Glas besitzen, und der von ihren Lösungen auf Glas ausgeübte Angriff allein dem in ihnen enthaltenen H_2O zuzuschreiben ist, dessen Einwirkung auf Glas durch die Anwesenheit der Säuren nur vermindert wird.

In dem Maasse, wie die Gläser durch steigenden Kieselsäuregehalt gegen Lösungsmittel widerstandsfähiger, oder wie man gewöhnlich sagt, härter werden, nehmen sie an Sprödigkeit und Schwerschmelzbarkeit zu. Der höchste Kieselsäuregehalt schwerschmelzbarer böhmischer Gläser steigt auf 78 bis 79 %; Gläser von höherem Kieselsäuregehalt sind technisch nicht eingeführt. Nach den Versuchen von Stass widerstand ein Glas von der Zusammensetzung:

K_2O	Na_2O	CaO	SiO_2
7,7	5,0	10,3	77,0

der Einwirkung von Säuren bezw. Alkalien vollkommen.

Die Zusammensetzung des für die Anfertigung chemischer Apparate geeigneten Glases liegt bei einer zur Trisilikatbildung hinreichenden Menge Kieselsäure nach

Weber (B. 1892. 25. 70 und 1814) zwischen einem Atomverhältniss: 1 Kalk zu 1,3 bis 1,5 Alkali. Weber fand, dass ein Glas von der Zusammensetzung:

SiO_2 (als Rest)	71,10 %
Al_2O_3 (Fe_2O_3)	1,90
CaO (MgO)	9,75
K_2O	6,70
Na_2O	10,55
	100,00 %,

in welchem das Atomverhältniss:

$$SiO_2 : CaO : \begin{cases} K_2O \\ Na_2O \end{cases}$$
$$7,2 : 1 : 1,34$$

ist, beim Kochen mit H_2O und verd. Säuren nur sehr geringe Mengen abgab (Sprechsaal 1891. 24. 261). Gläser dieser Zusammensetzung sind genügend schmelzbar und bieten bei der Verarbeitung keine Schwierigkeiten. Nach Schott entglast ein Glas von der Formel $2SiO_2 : 1 Na_2O : 1 CaO$ bei langsamem Erkalten vollständig, ein solches von der Formel $3SiO_2 : 1 Na_2O : 1 CaO$ grösstentheils und das Dumas'sche Glas von der Formel $4SiO_2 : 1 Na_2O : 1 CaO$ wenig. Das der Formel $5SiO_2 : 1Na_2O : 1CaO$ entsprechend zusammengesetzte Glas war sehr gut, ein ebensolches mit einem weiteren Molekül SiO_2 war sehr schwerflüssig. Bei einem Verhältniss von $1CaO : 2Na_2O$ entglaste ein Glas mit $3SiO_2$ zur Hälfte, wogegen diejenigen mit 4 bezw. $5SiO2$ gut, wenn auch vielleicht wenig widerstandsfähig waren. Wenn ein gutes Fensterglas der Formel $1Na_2O + 1CaO + 5SiO_2$ entsprechen mag, so muss nach Schott's Ansicht Spiegelglas kieselsäurereicher und kalkärmer, Hohlglas aber kalkreicher sein. Wie Weber weiter zeigte, werden die Gläser (hierunter sind bleifreie zu verstehen) durch Wasser stärker angegriffen als durch Säuren. Ein stärkerer Angriff erfolgt durch Salzlösungen und ein noch wesentlich stärkerer durch Alkalien. welch letztere nicht allein das beste Glas, sondern auch Porzellan angreifen. Die Angreifbarkeit der Gläser durch Reagentien geht mit der des Wassers nahezu parallel. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen Mylius und Förster (B. 1892. 25. 97 und 2494), wonach Kali als Hydrat und Karbonat sehr viel schwächer auf Glas einwirkt als Natron in derselben Gestalt. Bemerkenswerth ist, dass ein schon verhältnissmässig geringer Zusatz von etwa 3% Thonerde (nach Förster l. c.) zu einem Glase die Widerstandsfähigkeit desselben gegen die Lösungen kohlensaurer Alkalien beträchtlich erhöht. Förster gelangt auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden Schlüssen:

1. Lösungen kaustischer Alkalien wirken auf Glas sehr viel stärker ein als H_2O, indem sie, wenn man von ganz verdünnten Lösungen absieht, alle Bestandtheile des Glases, also das Glas als solches auflösen.
2. Von den kaustischen Alkalien wirkt Natronlauge am stärksten ein, dann folgt KOH und schliesslich NH_3 und $Ba(OH)_2$.
3. Die Steigerung der T. vermehrt die Stärke des Angriffs der Alkalien sehr beträchtlich.
4. Mit der Konzentration der wirkenden Alkalilösung wächst bei erhöhter T. die Angreifbarkeit der Gläser anfangs rasch, um alsdann nur langsam zuzunehmen.
5. Bei gewöhnlicher T. wirken sehr konz. Alkalilsgn. schwächer als verdünntere Lsgn. auf Glas ein.
6. Reine, nicht zu hoch konz. Alkalilsgn. wirken schwächer auf Gläser als solche, welche durch geringe Mengen von SiO_2 verunreinigt sind.
7. Kohlensaure Alkalien greifen schon in sehr verd. Lsgn. Glas sehr viel stärker an als H_2O. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von kaustischen Alkalien als vielmehr derjenigen anderer Salze. Bei äquiv. Konzentration wirken die Lsgn. von Na_2CO_3 stärker als diejenigen von K_2CO_3.
8. Die Einwirkung von Salzlsgn. auf Glas setzt sich, je nach deren Konzentration und der Art des gelösten Salzes, in wechselnder Weise aus der Einwirkung des H_2O und derjenigen des vorhandenen Salzes zusammen.
9. Beide Arten des Angriffs werden von der Zusammensetzung des Glases verschieden beeinflusst.
10. Von den Salzen greifen diejenigen stärker als H_2O an, deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Konzentration zu.

11. Weniger als H_2O greifen die Salze an, deren Säuren lösl. Kalksalze bilden; bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Konzentration ab.

Weber (D. 232. 349) theilt folgende Zusammensetzungen von Gläsern mangelhafter, mittlerer und bewährter Beschaffenheit mit:

Nr.	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summa	Verhältniss $SiO_2 : CaO : \{Na_2O, K_2O\}$	Bemerkungen
								A. Mangelhafte Gläser.	
1	70,74	1,50	4,50	0,09	20,01	3,21	100,05	14,6 : 1 : 3,2	Fensterglasproben, welche mit zahlreichen feinen Haarrissen versehen sind, an der Luft feucht werden, beim Erhitzen eine rauhe Oberfläche erhalten und schuppenartig abblättern. Salzsäuredämpfe bewirken auf ihnen starke weisse Beschläge.
2	66,44	0,84	7,24	0,23	25,16	—	99,91	8,2 : 1 : 2	
3	64,36	2,85	8,27	0,22	23,75	—	99,45	7,1 : 1 : 1,6	Erblindete Fensterscheibe mit ähnlichem Verhalten wie die vorigen.
4	63,62	1,48	7,88	0,09	24,58	1,96	99,61	7,5 : 1 : 2	Noch nicht erblindete, an der Luft aber stark Feuchtigkeit anziehende Fensterscheiben, welche durch Erhitzen rauh werden und durch die Einwirkung von Salzsäuredämpfen stark beschlagen.
5	62,06	2,10	8,40	0,12	26,86	—	99,54	6,9 : 1 : 2	
6	63,95	2,01	7,91	0,10	25,77	—	99,74	7,5 : 1 : 2	
7	63,40	2,67	13,75	—	19,86	—	99,68	4,3 : 1 : 1,85	Glasröhre, welche von kochendem Wasser leicht angegriffen wird.
8	74,29	1,23	3,49	—	7,10	13,74	99,85	19,8 : 1 : 4,7	Spiegelglas, welches an der Luft beschlägt, wird durch Salzsäuredämpfe angegriffen und beim Erhitzen rauh.
9	75,80	1,36	1,76	—	1,75	18,25	98,92	40 : 1 : 9,9	Glasglocke, welche schon bei schwachem Erhitzen sich mit einem rauhen Ueberzuge bedeckte. Nachdem durch Abschleifen und Poliren eine neue glatte Oberfläche hergestellt war, trat die Veränderlichkeit des Glases durch Beschlagen sehr augenfällig hervor.
								B. Gläser mittlerer Beschaffenheit.	
10	73,66	2,27	8,32	0,22	—	15,28	99,75	8 : 1 : 1,6	Fensterscheibe, neigt zum Bestäuben und zeigt unter der Einwirkung von Salzsäuredämpfen geringen hauchartigen Beschlag.
11	72,28	1,48	7,45	0,25	10,30	8,24	100,00	8,6 : 1 : 1,7	Spiegelglas; Beschlag an der Luft; von Salzsäuredämpfen wenig angegriffen. Verliert beim Erhitzen etwas an Glanz.
12	74,49	1,19	8,86	0,05	—	15,94	100,53	7,8 : 1 : 1,6	Spiegelglas; verhält sich an der Luft und gegen Salzsäure ähnlich wie das vorstehende, wird aber weniger affizirt als jenes. Beim Erh. unverändert.
13	73,63	2,01	6,79	0,31	—	16,64	99,38	9,5 : 1 : 2	Fensterscheiben mit geringer Neigung zum Beschlagen und Bestäuben; unter der Einwirkung von Salzsäuredämpfen wenig behaucht. Erhitzt unverändert.
14	70,90	1,78	13,10	—	—	14,68	100,46	5 : 1 : 1	
15	69,81	1,38	15,07	0,09	—	12,69	99,04	4,3 : 1 : 0,7	

Nr.	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summa	Verhältniss $SiO_2 : CaO : \begin{cases}Na_2O\\K_2O\end{cases}$	Bemerkungen
				C. Bewährte Gläser.					
16	71,23	1,70	16,39	0,20	—	10,78	100,30	4,0 : 1 : 0,6	Mehrere Jahre im Gebrauch befindliche unveränderte Fensterscheibe.
17	71,92	0,85	13,65	0,16	—	13,42	100,00	4,8 : 1 : 0,88	Hatten länger als ein Jahr unverändert auf Lager gelegen. Mit Salzsäuredämpfen behandelt, sehr gering behaucht.
18	73,35	0,73	11,91	0,71	—	13,12	100,00	5,3 : 1 : 0,9	
19	72,68	1,06	12,76	0,26	—	13,24	100,00	5,2 : 1 : 0,9	
20	72,66	0,95	15,20	0,25	—	10,94	100,00	4,4 : 1 : 0,6	Hielt sich ebenfalls auf dem Lager länger als ein Jahr unverändert, zeigte aber mit Salzsäuredämpfen behandelt etwas stärkeren Hauch, als die vorhergehenden.
21	70,58	1,01	16,07	0,80	—	11,77 PbO	99,23	3,8 : 1 : 0,6	Spiegelglas von gleichem Verhalten wie Nr. 20.
22	74,58	1,23	5,57	0,14	17,90	0,34	99,76	12,5 : 1 : 2	Böhmisches Krystallglas; auch gegen Salzsäure unempfindlich.
23	75,81	1,01	7,38	0,10	11,39	4,84	100,53	9,6 : 1 : 1,5	
24	72,13	1,41	11,51	—	5,66	10,16	100,77	5,8 : 1 : 1	Hohlgläser, ebenfalls gegen Salzsäure unempfindlich.
25	75,23	2,12	8,00	0,03	6,38	8,84	100,60	8,8 : 1 : 1,5	
26	70,07	1,02	12,13	0,32	15,03	2,00	100,57	5,2 : 1 : 0,85	Optisches Glas und Prismen, Linsen u. s. w. Verhalten wie vorstehendes.

So abweichend die Gläser in Folge ihrer verschiedenartigen Zusammensetzung in ihrem Verhalten gegen chemische Reagentien sind, so mannigfach sind sie auch in ihren physikalischen Eigenschaften.

Nach den Untersuchungen Weber's (Sprechsaal 1888. 21. 242) ist die gleichzeitige Anwesenheit von Kali und Natron die Ursache der Depressionserscheinungen an Thermometern, d. h. der vorübergehenden Erweiterung der Quecksilberröhre in Folge der Erwärmung. Aus Weber's Untersuchungen geht hervor, dass der Gehalt an Kieselsäure, ohne auf die Depression von Einfluss zu sein, in weiten Grenzen schwanken kann. Der zwischen 10 und 15 % schwankende Gehalt an Kalk bei abwechselnden Verhältnissen zum Alkali ist ohne wesentlichen Einfluss auf die Depression; ein grösserer Kalk- oder Kieselsäuregehalt kann den Fehler, den das gleichzeitige Vorhandensein von Kali und Natron bewirkt, nicht abändern. Sogar ein hoher Natrongehalt ($2,4 Na_2O : 1 CaO : 8 SiO_2$) gibt gute Resultate. Thonerde wurde von 0,28 bis 4,39 % dem Glase zugesetzt, ohne die Depression zu beeinflussen. Natrongläser mit 1 % Kali zeigen noch keine wesentliche Depression, eine für die Praxis wichtige Beobachtung.

Besonders bewährt haben sich von den Weber'schen Sätzen für Thermometerglas die Gläser von folgender Zusammensetzung (Sprechsaal 1888. 21. 241).

	Glas Nr. 5	Glas Nr. 10	Glas Nr. 13	Glas Nr. 19
	Natrongläser		Kaligläser	
SiO_2	72,09	72,04	65,00	65,04
Al_2O_3	1,45	2,42	2,04	0,93
CaO	11,20	8,20	13,58	13,67
K_2O	1,88	1,63	19,51	19,45
Na_2O	13,41	15,32	0,07	0,00
	100,03	99,61	100,20	99,09

Die Ziffern für die Depression sind:

0,09	0,20	0,1	0,09
0,12	0,035	0,09	—

Die Einführung äquivalenter Mengen von BaO, MgO oder ZnO an Stelle von CaO hat für die Herstellung der Gläser im Grossen neuerdings gewisse Bedeutung erlangt.

Gläser von der Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V
SiO_2 . . .	51,22	71,95	52,0	69,0	67,3
Al_2O_3 . . .	4,50	5,00	—	1,0	2,5
Mn_2O_3 . .	0,08	0,05	—	—	0,2
BaO . . .	25,00	—	—	—	—
CaO . . .	—	—	—	7,0	7,0
ZnO . . .	5,00	—	30,0	7,0	7,0
K_2O . . .	—	—	9,0	—	—
Na_2O . . .	—	11.00	—	14,0	14,0
B_2O_3 . . .	14.00	12,00	9.0	2,0	2,0
As_2O_5 . . .	0,20	—	—	—	—

wurden von Schott zur Herstellung von Thermometern eingeführt (Verhandl. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses **1893**. 161); dieselben lassen sich an der Lampe gut verarbeiten und besitzen eine geringe Ausdehnung. Die Einführung gewisser Mengen von Borsäure an Stelle der Alkalien wirkt auf die Leichtschmelzbarkeit der Gläser vortheilhaft ein. Die Einführung von BaO, MgO, ZnO an Stelle des ganzen oder theilweisen Kalkgehalts der Gläser ist erst in neuester Zeit durch Schott gedeihlich gefördert worden: frühere Arbeiten hatten zu der Ansicht geführt, dass ein erheblicher Ersatz des CaO durch MgO die Entglasung der Gläser zur Folge haben müsse. So wurde nach Péligot (Bulletin de la Société d'Encouragement **1874**. 342 und Tscheuschner l. c. **1885**. 55) in einem entglasten Flaschenglas aus der Glashütte von Chagot zu Blanzy gefunden in dem:

	nicht entglasten Theil	in dem entglasten Theil	in der Mutterlauge
SiO_2 . . .	62,5 %	62,3 %	61,8 %
Al_2O_3 . . .	2,1	2,5	2,1
Fe_2O_3 . . .	3,0	3,2	3,0
CaO . . .	21,3	22,7	21,5
MgO . . .	5,6	8,4	5,4
Na_2O . . .	5,5	0,9	6,2

und daraus geschlossen, dass der höhere Magnesiagehalt die Entglasung der Gläser zu Stande bringe.

Uebereinstimmend hiermit fand Pelouze, dass Gläser, in denen MgO die Stelle des CaO vertritt, bei grosser Leichtflüssigkeit leicht entglasen; grosse Neigung dazu zeigte von den folgenden das Glas Nr. II, welches enthält:

	I	II
SiO_2	68,9 %	65,7 %
CaO	—	7,3
MgO	14,9	12,0
Na_2O	16,2	15,0

Anzunehmen ist, dass ein Thonerdegehalt dem Entglasen dieser Schmelzen entgegengewirkt haben würde.

Wie Weber (Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. **1888**. 152) und gleichzeitig Schott (Sprechsaal 1888. **21**. 125) gezeigt haben, schwächt die Thonerde die Neigung der Gläser, zu entglasen, d. h. zu krystallisiren, ab und macht daher das Glas für die Verarbeitung geeigneter. Die Stellung, welche die Thonerde in der Zusammensetzung des Glases einnimmt, ist nach Frank (D. 1889. **273**. 91) diejenige einer Säure. Während das Verhältniss von Basen zu Kieselsäure in brauchbaren Alkalikalkgläsern 1 : 3 ist, entspricht es in den Thonerdegläsern dem Verhältniss 1 : 1,8. Um blank zu schmelzen, bedürfen die thonerdehaltigen Gläser viel Kalk. Das folgende Glas I war undurchsichtig, lavaartig, das Glas II ein gutes Glas:

	I	II
SiO_2	61,4 %	63,3 %
Al_2O_3	5,1	1,2
Fe_2O_3	3,0	2,5
MnO	4,4	5,2
CaO	14,5	14,8
MgO	0,7	1,2
Alkalien	10,8	11,8

Durch Zusatz von Kalk zu I erhält man ein durchsichtiges Glas. Im Einklang hiermit steht die Beobachtung von Knapp (Ch. Z. 1884. 8. 388), welcher beim Schmelzen von Feldspath im Porzellanofen eine unansehnliche, undurchsichtige, aber keinesfalls milchglasähnliche Schmelze erhielt, die sich schon bei schwacher Vergrösserung unter dem Mikroskop als feinblasiger Schaum aus völlig klarem Glase zu erkennen gab. Sobald man den Feldspath mit Zusatz von Kalk in steigendem Gewichtsverhältniss schmolz, entstand bei kleinstem Kalkzusatz zu dem Feldspath ein vollkommen farbloses, blasenfreies Glas mit lebhaftem Glanz und schönstem Spiegel der glatt geflossenen Oberfläche. Mit stärkerem Kalkzusatz trübten sich die Schmelzen opalartig, bis sie bei noch weiter gesteigertem Kalkzusatz milchglasartig undurchsichtig wurden, dabei aber glatt und spiegelnd blieben.

2. Die Bleigläser.

Die Bleigläser sind wie die Kalkgläser zusammengesetzt, nur ist der CaO durch PbO ersetzt. In Folge dessen sind die Alkalibleigläser leichter schmelzbar und bei genügend hoher T. dünnflüssiger als die entsprechend zusammengesetzten Alkalikalkgläser. Die zum Läutern derselben erforderliche T. ist bedeutend niedriger als die für Pb-freie Gläser nöthige Hitze; da sich durch Hinzutreten von Rauch leicht Pb aus der Schmelze reduzirt, so benutzt man zum Schmelzen der Bleigläser bedeckte Häfen. Mit steigendem Pb-Gehalt nimmt ihre Leichtflüssigkeit zu; in Folge dessen scheiden sich nicht gelöste fremdartige Beimengungen und Verunreinigungen am Boden der Häfen oder auf der Oberfläche leicht aus. Diesem Umstande verdanken sie zum Theil ihre grosse Klarheit und Durchsichtigkeit. Andererseits werden die Alkalibleigläser um so weicher und durch Säuren bezw. Alkalien um so leichter angreifbar, je grösser ihr Pb-Gehalt ist. Bemerkenswerth ist, wie schon oben erwähnt (Mylius und Förster, Ueber die Löslichkeit der Glassorten des Handels, B. 1889. 22. 1092), dass die Flintgläser gegen reines H_2O von allen bekannten Glassorten die widerstandsfähigsten sind. Nach Schwarz (Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. **1887**. 113) lösen 10 Thle. 10%ige HCl beim 24stündigen Digeriren bei etwa 40° mit 1 Thl. fein gepulvertem Glase von der Zusammensetzung:

$1 Na_2O . 1 CaO . 5 SiO_2$ . . . . . 0,58 %

bezw.

$1 K_2O . 1 PbO . 5 SiO_2$ . . . . . 1,70 %.

Die Bleigläser besitzen höheres Lichtbrechungsvermögen als die Kalkgläser, daher die Bezeichnung Krystallglas und ihre Verwendung zu Schmuckgegenständen, optischen Gläsern und künstlichen Edelsteinen. Aus Bleiglas hergestellte Weingläser zeichnen sich durch schönen, vollen Klang aus. Die als Halbkrystall bezeichneten Gläser sind Gemische von Blei- und Kalkglas, sie sind härter und schwerer schmelzbar als die gewöhnlichen Bleigläser. Um die Bleigläser härter zu machen, hat man einen Theil des PbO auch durch andere Basen ersetzt, z. B.: 1. durch Zinkoxyd; letzteres ist nebenbei billiger als PbO; 2. durch Baryt. Benrath erwähnt ein solches, welches in Mastricht entsprechend der Formel: $4 K_2O . 2 BaO . 3 CaO . 3 PbO . 36 SiO_2$ geschmolzen wird. Lamy erhielt zwei leichtschmelzbare Gläser von hohem SG. (siehe oben) und grossem Lichtbrechungsvermögen unter Anwendung von 3. Thallium durch Zusammenschmelzen von:

	I	II
Kaliumkarbonat . . .	100 Gew.-Thle.	— Gew.-Thle.
Thalliumkarbonat . . .	400 „	335 „
Mennige	— „	200 „
Sand	300 „	300 „

Weber (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 1885. 32) analysirte eine Reihe von Bleigläsern und fand folgende Zusammensetzung:

Nr.	SiO_2	Al_2O_3	CaO	PbO	K_2O	Na_2O	Summa	Verhältniss $SiO_2 : PbO : \begin{cases} Na_2O \\ K_2O \end{cases}$
1.	53,70	1,12	0,17	37,02	7,36	0,70	100,07	5,3 : 1 : 0,5
2.	55,70	1,07	0,59	34,91	9,12	0,30	99,69	5,3 : 1 : 0,6
3.	52,41	0,96	0,77	35,24	10,37	MgO 0,08	99,83	5,1 : 1 : 0,64
4.	45,42	0,82	0,36	47,06	6,80	—	100,28	3,5 : 1 : 0,33
5.	40,65	0,77	0,22	51,18	6,62	—	99,44	2,9 : 1 : 0,3
6.	33.35	1,20	0,50	62,36	3,11	MgO 0,07	100,59	1,9 : 1 : 0,1

1. Krystallglas von St. Louis; 2. von St. Lambert; 3. von Baccarat, halten sich unverändert, geben mit HCl einen schwachen Anflug; 4. Flintglas, bleibt unverändert; 5. Flintglas, neigt zum Beschlagen; 6. Flintglas, zeigt geschliffen nach kurzer Zeit regenbogenfarbige Beschläge.

Die Verarbeitung der Gläser.

1. Kalkgläser.

Die Verarbeitung der in den Häfen geschmolzenen Glasmasse erstreckt sich auf die Herstellung von Hohlglas oder von Tafelglas.

a) Die Hohlglasfabrikation.

Nach der Form der Fabrikate unterscheidet man: α) Flaschenfabrikation. β) Becherfabrikation. γ) Fabrikation der Glasröhren, Glasstäbe und Uhrgläser. δ) Fabrikation von Pressglas.

α) Flaschenfabrikation. Die von den Glasbläsern verwendeten Werkzeuge sind die folgenden: 1. Die Pfeife oder das Blaserohr (Fig. 165): eine eiserne Röhre von 1,25 bis 1,75 m Länge und 1 cm lichter Weite, welche an jedem Ende mit einem Knopf versehen ist, von denen der eine als Mundstück, der andere zum Anheften des Glases dient. Auf das obere Drittel der Pfeife ist eine hölzerne Handhabe aufgeschoben, welche den Glasbläser vor der Berührung mit dem heissen Eisen schützt. 2. Die Heft- oder Nabeleisen: dieselben sind fingerdicke, etwas über 1 m lange mit einem Knopf versehene Eisenstäbe, an welchen man den Boden der Flasche nach deren Abtrennung von der Pfeife befestigt und die man auch zum Transportiren der fertigen Gegenstände nach dem Kühlofen verwendet. 3. Die Marbel: Platten, welche aus Holz, Messing, Kupfer, Gusseisen oder Stein mit runden Vertiefungen versehen hergestellt sind und zum Ebnen des an der Pfeife haftenden Glases dienen. Sie werden stets nass gehalten. 4. Die Glasscheere; sie dient zum Abschneiden, Löcherstossen, Ausweiten, Ebnen und Runden der Oeffnungen. 5. Das Abstreichblech oder Sprengeisen (zum Absprengen des Glases und Abstreichen von der Pfeife), das Plätteisen oder Streicheisen und das Wellholz, ein mit birnenförmigen Vertiefungen versehener Holzklotz.

Die Herstellung der Flaschen geschieht in folgender, durch die Zeichnungen (Fig. 165) veranschaulichter Weise. Man taucht die Pfeife wiederholt in die Glasmasse des Hafens, bis ein genügendes Quantum (Glaskölbchen) daran hängen geblieben ist, dreht das Glasklümpchen (*a*) auf der Marbelplatte unter zeitweiligem Hineinblasen hin und her, streicht mit dem Abstreichblech die Glasmasse nach dem unteren Knopf der Pfeife und sucht ihm eine birnförmige Form entsprechend *b* zu geben. Darauf wird der dickwandige Boden der Birne wieder angewärmt und dieselbe durch Drehen, Schwenken und Hineinblasen erweitert, wobei darauf zu achten ist, dass die Wandungen von einer möglichst gleichmässig starken Glasschicht gebildet werden; endlich bläst man die Flasche in einer Klappform (*c*) auf die entsprechende Grösse, wenn es sich um Herstellung von Bordeauxweinflaschen handelt (sogen. Formarbeit). Rheinweinflaschen werden in einen einfachen cylindrischen Holzklotz (*d*) geblasen und am Boden, nachdem sie ein zweites Mal angewärmt sind,

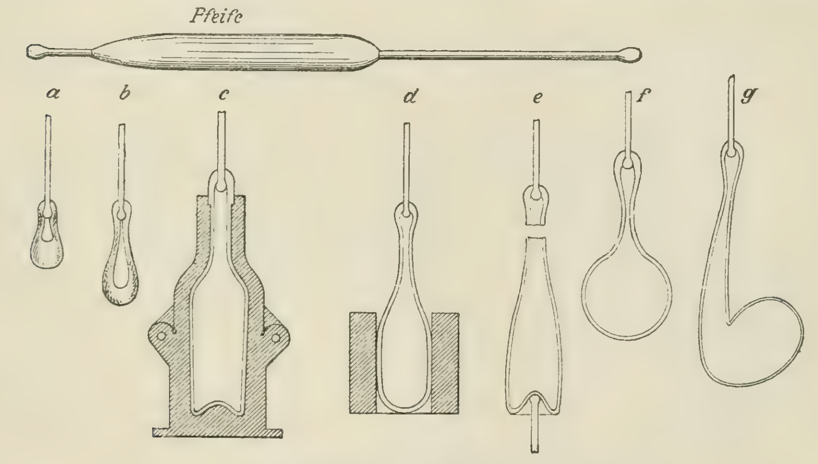


Fig. 165. Herstellung von Flaschen und Retorten.

mit einem Nabeleisen, an dem etwas Glas angeschmolzen ist, eingedrückt (*e*). Hierauf wird die Pfeife mit einem Tropfen Wasser vom Flaschenhals abgesprengt, dieser nochmals erwärmt, mit einem am Hefteisen herausgeholten Glasfaden umwickelt und mit dem Abstreicheblech oder der Formzange geglättet. Die fertigen Flaschen werden in den Kühlofen gebracht und durch einen Schlag vom Nabeleisen getrennt. Die Kühlöfen sind Flammöfen, welche, sobald sie gefüllt sind, abgeschlossen werden und ganz allmählich erkalten. Einem Glasbläser (Meister) gehen 2 bis 3 Gehülfen zur Hand, die insgesammt etwa 600 Flaschen pro Tag fertig machen.

Sehr einfach ist die Herstellung der Retorten; dieselben werden ohne Zuhülfenahme von Formen als Rundkolben (*f*) geblasen und diese in einem Winkel von etwa 45° aufwärts gerichtet gehalten, ohne dieselben zu drehen, wobei sich der Bauch des Kolbens nach unten neigt (wie durch *g* veranschaulicht).

β) Die Becherfabrikation lässt sich durch Fig. 166 *1* bis *10* versinnbildlichen. Es wird zunächst eine möglichst dünnwandige Glas-

birne geblasen, diese unten abgeplattet und der Fuss in mehreren Operationen angesetzt. Darauf heftet man das in flüssiges Glas getauchte Nabeleisen an der unteren Seite des Glasfusses fest, sprengt die Pfeife ab, wärmt das abgeschnittene Ende des Kelches an, schneidet mit der Scheere die überflüssigen Theile ab, weitet den Kelch und glättet den Rand desselben. Neuerdings werden die Bechergläser auch in Formen mit glatten Wänden geblasen und mit Zangen fertig gemacht; dadurch fällt die vom Absprengen des Nabeleisens am Fuss herrührende scharfkantige Stelle fort, von welcher aus das Glas beim Wechsel der T. leicht springt.

γ) Die Glasröhren werden, nachdem der Glasbläser eine dickwandige Kugel geblasen, ihr dann die Gestalt eines Cylinders gegeben und der Gehülfe an dem der Pfeife entgegengesetzten Ende des Glaskörpers das Nabeleisen fest angesetzt hat, durch Ausziehen hergestellt.

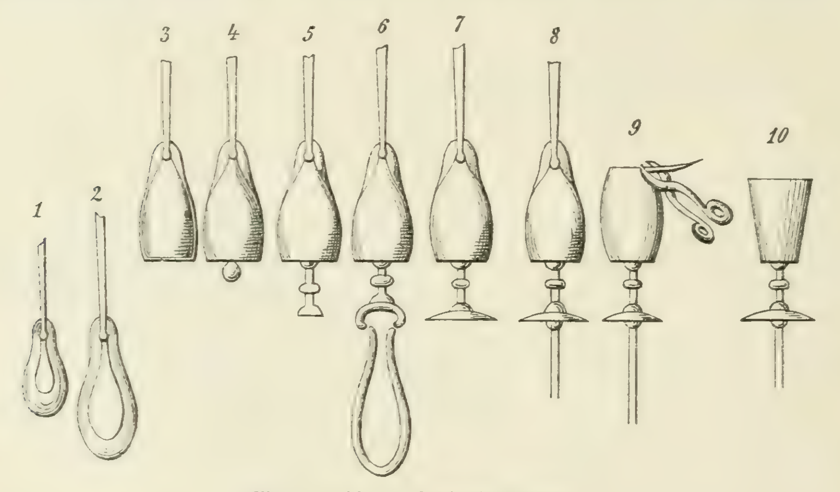


Fig. 166 1 bis 10. Becherfabrikation.

Für die Anfertigung weiter Röhren muss das Glas vor dem Ausziehen hinreichend gekühlt sein; dabei muss der Glasbläser während des Ausziehens Luft in die Röhre hineinblasen. Nachdem die Röhren auf die erforderliche Dicke ausgezogen sind, werden sie auf eine hölzerne Unterlage gelegt und nach dem Erkalten mit dem Diamant oder mit einer Feile zerschnitten. Auf gleiche Weise werden massive Glasstäbe, Fäden und Bänder ausgezogen, nur mit dem Unterschiede, dass zum Ausziehen ein massiver Glasklumpen verwendet wird und das Einblasen der Luft fortfällt. Die Lampencylinder werden in der Regel in zweitheiligen Formen geblasen, sind also zunächst oben und unten geschlossen, dann wird der Boden vom Cylinder und dieser von der Pfeife abgesprengt und meistens auf maschinellem Wege geschliffen bezw. geglättet. Die Uhrgläser (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 1885. 360) schneidet man aus sehr grossen Glaskugeln aus, bringt sie auf Thoncylindern mit flach gewölbter oberer Grundfläche, deren Durchmesser etwas kleiner ist als derjenige der Glasschalen, in die Muffel und drückt die unter der Einwirkung der Hitze früher als die mittleren

auf der Form aufliegenden Partien erweichenden Ränder mittelst eines Hohlkegels nieder. Die Ränder werden mit Zinnasche polirt.

δ) Pressglas. In vielen Fällen, besonders wo es sich um Herstellung billiger Gebrauchswaare handelt, werden die geblasenen Fabrikate zu theuer und man presst daher das Glas in Metallformen. Diese Fabrikate ermangeln der spiegelnden Oberfläche und der Eleganz in Form und Aussehen; dazu kommt, dass häufig genug Glassätze als Pressglas verarbeitet werden, welche sehr alkalireich und weich sind und daher wenig Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung, Säuren und Laugen besitzen. Gewöhnliche Bierseidel und Flaschen, daneben aber auch reich verzierte Schmuckgegenstände, Schälchen, Vasen, Messerbänke u. dergl. kommen in grosser Auswahl auf den Markt und finden ihrer Billigkeit halber ein bereites Publikum. Namentlich beliebt sind die den sogen. Brillantschliff nachahmenden Stücke. Man verwendet zu Pressglas meistens Bleiglas; besseren Fabrikaten pflegt man durch Schleifen eine Politur zu geben. Als bewährter Satz für feinen Press-Bleikrystall, z. B. für Service, welche etwa auch nachgeschliffen werden sollen, wird der folgende angegeben (Sprechsaal 1893. 27. 341).

Sand von Hohenbocka	900 kg
Soda (98 %)	325 „
Kalkspath	100 „
Kalisalpeter	15 „
Mennige	60 „
Scherben desselben Glases bis zu	900 „
Entfärbung: Braunstein	1,25 bis 1,75 „
Entfärbung: Kobaltphosphat	5 bis 10 g

Der Glassatz kann unter Zusatz geeigneter Metallverbindungen auch als farbiges Glas verarbeitet werden.

b) Die Tafelglasfabrikation.

Die Tafelgläser werden entweder durch Blasen oder durch Giessen hergestellt. Im ersteren Falle ist die zur Verwendung kommende Glasmasse meistens ein gewöhnliches halbweisses Flaschenglas, wenn es sich um Herstellung von dünnen Fensterscheiben handelt. Nur für grössere Scheiben verwendet man weisses Glas. Das gegossene Spiegelglas ist ein aus den reinsten Materialien geschmolzenes blasenfreies Natronkalkglas.

α) Die geblasenen Fenstergläser. Die Fenstergläser sind vorwiegend Natronkalksilikate, mit Soda oder Sulfat geschmolzen. Ueber das Schmelzen des Sulfatgemenges vergl. oben. Man verwendet meistens für halbweisses Glas:

		oder		
100 kg	Sand		100 kg	Sand
35 „	Soda (85 %) calcin.		35 bis 45 „	Glaubersalz
15 „	Zerfallener Kalk (oder 27 kg Kreide)		30 bis 38 „	Kreide
100 „	Glasbrocken		2,5 bis 3 „	Holzkohle (5 % des Sulfates)
			100 „	Glasbrocken.

Für die Herstellung weisser Gläser ist der Glassand von Hohenbocka (Weber, Glassandlager bei Hohenbocka. Sprechsaal 1891. **24.** 734), da er sehr wenig Fe_2O_3 enthält, vorwiegend geeignet. Die Entfärbung geschieht mit NiO. Die Verarbeitung der geschmolzenen und geläuterten Glasmasse geschieht entweder zu Mondglas oder Walzenglas.

Die Mondglasfabrikation ist die älteste Herstellungsweise des Fensterglases und hat ihren Namen der eigenthümlichen Form der Stücke zu verdanken. Jetzt ist sie fast gänzlich ausser Gebrauch gekommen bis auf vereinzelte Fälle, wo sie noch in England (Crown-glas) geübt wird, da man dort grosse Ansprüche an den Glanz des Tafelglases stellt. Das Mondglas wird aus einer Glaskugel geblasen; nachdem der Arbeiter mit der Pfeife ein Glasklümpchen aus dem Hafen gezogen und es etwas aufgeblasen hat — um das etwaige Verstopfen der Pfeife zu verhindern —, bringt er die Glasmasse durch wiederholtes Eintauchen je nach der Grösse der herzustellenden Scheibe auf ein Gewicht von 6 bis 8 kg. Darauf wärmt er den Ballon im Auslaufofen (einer Art Flammofen, aus dem eine umfangreiche Flamme herausschlägt) an und bläst ihn unter fortwährendem schnellem Umdrehen zu einer Kugel auf, wobei er das Rohr der Pfeife durch Unterstützung mittelst einer eisernen Gabel möglichst ruhig wagerecht rotiren lässt. In Folge der Erwärmung der dem Ofen zugekehrten Seite der Glaskugel plattet sich dieselbe ab. An die Mitte der abgeplatteten Fläche heftet darauf ein Gehülfe das Nabeleisen; die Pfeife wird abgesprengt und nun wird die von der Pfeife abgesprengte Seite der Kugel der Flamme des Ofens zugekehrt und das Nabeleisen in schnelle Drehung versetzt. Die erweichende Glasmasse erweitert sich immer mehr, bis sie schliesslich eine einzige runde Scheibe bildet, die sich in der Mitte, wo das Nabeleisen angeheftet ist, zu dem sogen. Ochsenauge verdickt. Man kann auf diese Weise Scheiben von etwa 1,5 bis 2 m Durchmesser herstellen bei einer Dicke von 1,5 mm. Solange die Scheibe noch weich ist, dreht der Arbeiter sie beständig weiter, dann wird sie auf heissen Sand gebettet, das Nabeleisen durch einen Schlag oder mit der Scheere abgetrennt und in den Kühlofen gebracht. Die Skizzen Fig. 167 *a* bis *d* veranschaulichen die wesentlichen Abschnitte der Fabrikation. Da das Mondglas nicht wie das Walzenglas mit der Streckplatte ausgearbeitet wird, so hat es eine spiegelndere und von Wellenlinien freie Oberfläche. An sich billiger als das Walzenglas, verursacht das Ausschneiden viereckiger

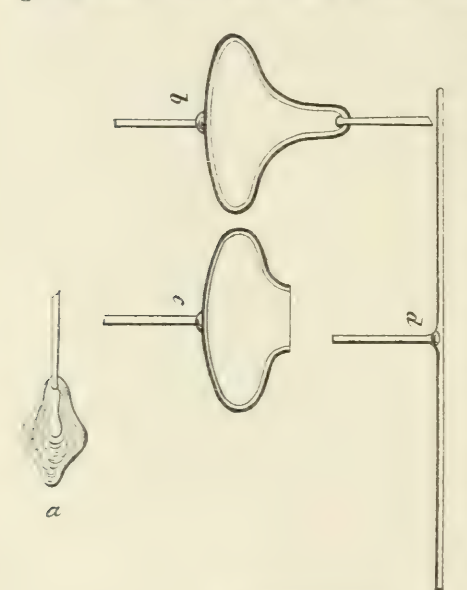


Fig. 167 *a* bis *d*. Mondglasfabrikation.

Platten aus dem Mondglas einen bedeutenden Abfall; es kommt in zwei ungleich grosse Kreisabschnitte oder Halbmonde getheilt in den Handel. Die mittlere Verdickung, das Ochsenauge, liefert die sogen. Butzenscheiben, die mit Bleifassungen zu grösseren Fensterflächen vereinigt werden und heutigen Tags bei der Vorliebe für mittelalterlich eingerichtete Wohnräume (Erkerausstattungen u. dergl.) wieder in Aufnahme gekommen sind. Auch für Wagenlaternen und schmiedeeiserne Ampeln besonders in farbiger Ausführung finden die Ochsenaugen Verwendung.

Die Walzenglasfabrikation. Die Herstellung des Walzenglases besteht darin, dass das Glasklümpchen, welches mit der Pfeife aus dem Ofen genommen wird, zu einem Cylinder geblasen, dieser aufgeschnitten und ausgewalzt wird. Nachdem der Arbeiter durch mehrmaliges Eintauchen der Pfeife in die geläuterte Glasmasse ein genügendes Quantum (*a* Fig. 168) aufgenommen hat, legt er die Pfeife auf die Gabel, versetzt sie in Umdrehung und schränkt die Glasmasse durch Abstreichen nach dem unteren Theil der Pfeife ein. Dann wird der an der Pfeife sitzende Posten durch Hineinblasen und Drehen auf dem feuchten Wellholz auf den für den späteren Cylinder erforderlichen Durchmesser gebracht, hierauf über den Kopf gehoben, weiter aufgeblasen und so auf die entsprechende Form (*b*) gebracht. Darauf wird die der Pfeife abgekehrte Seite an der Arbeitsöffnung erwärmt und zu einem Beutel (*c* und *d*) aufgeblasen. Ist die Glasmasse etwas erstarrt, so bläst der Arbeiter möglichst viel Luft hinein, verschliesst das Mundstück der Pfeife mit dem Daumen und erwärmt die Spitze des Beutels, bis diese zerplatzt (*e*). Die Oeffnung wird erweitert, so dass das Arbeitsstück nun die Form eines Cylinders (*f*) hat. Dieser wird von der Pfeife abgesprengt und mit dem glühend gemachten vierkantigen Aufsprengeisen aufgeschnitten (*g*), wobei der Arbeiter letzteres in das Innere des Cylinders parallel zur Achse steckt und den Cylinder durch Befeuchten der heissen Berührungslinie aufsprengt. Das Walzen und Strecken der aufgesprengten Cylinder geschieht in dem sogen. Streck- oder Plattofen. Hier werden sie auf Eisenschienen in einem von den Verbrennungsgasen durchzogenen Kanal *C* fortbewegt, allmählich wieder erwärmt, auf dem Strecksteine ausgebreitet und mit dem Glätteisen geglättet. Von der Streckplatte *A* kommen die Tafeln in den Kühlofen auf die Platte *B*; hier erstarren sie vollends, werden dann an der Wand bei *D* zu 30 bis 40 neben einander gestellt und verbleiben dort, nachdem der Raum gefüllt und durch den Schieber *E* geschlossen ist, bis zum Erkalten.

Von grossem Einfluss auf die Güte des Glases ist die Behandlung desselben im Streckofen. Dasselbe läuft beim Erwärmen leicht an in Folge der Einwirkung der in den Verbrennungsgasen enthaltenen H_2SO_4, welche an den weniger warmen Stellen des Ofens die oberflächliche Bildung von Na_2SO_4 veranlasst (Jolles und Wallenstein, Cbl. Glasind. 1890). An den heissen Theilen kann die Kieselsäure als die stärkere Säure die H_2SO_4 austreiben und es entsteht auf der Oberfläche des Glases neben Na_2SO_4 Natriumsilikat. Nach Moritz (Sprechsaal 1889. 22. 943) soll das Anlaufen des Glases im Streckofen durch reduzirendes Feuer, indem dem Gase kalte Luft anstatt erwärmte zugeführt wird, vermieden werden. Beim Strecken mit Holzfeuer fällt dieser Uebelstand fort.

Weber (B. 1892. 25. 2374) empfiehlt zur Herstellung der Objektträger und Deckgläschen, die möglichst haltbar, blasen-, knoten- und schlierenfrei, dabei planparallel und der Regel nach farblos und nicht zum Beschlagen geneigt sein sollen, ein Streckglas von grün-bläulichem

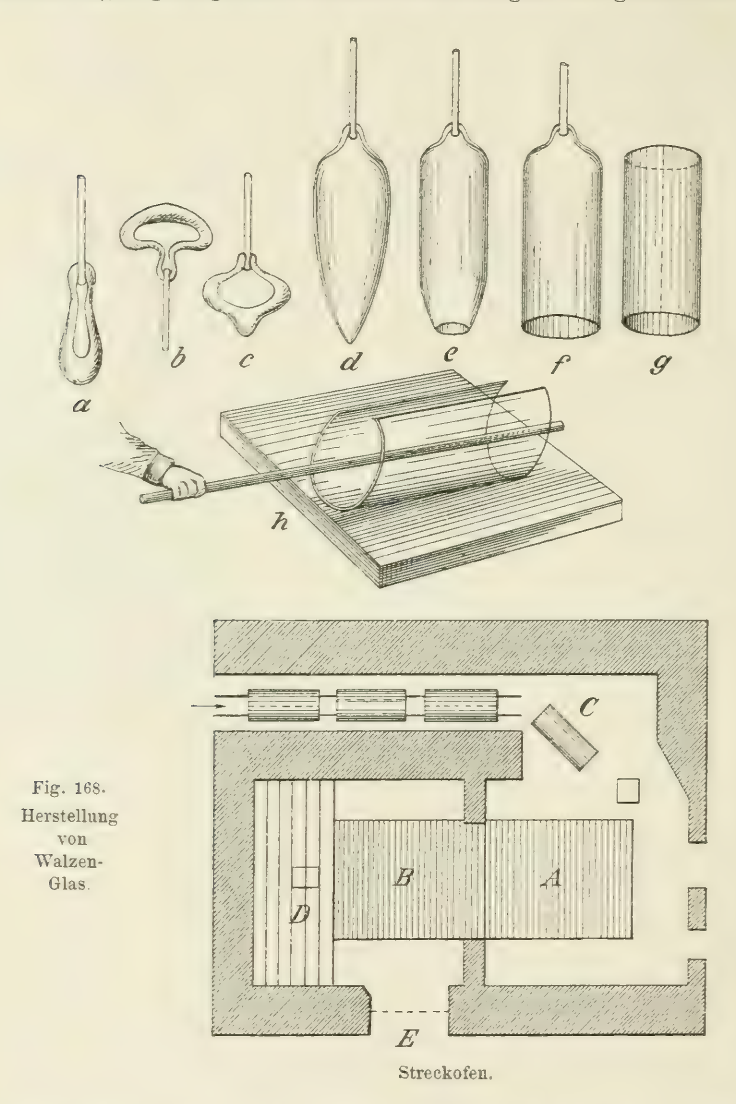


Fig. 168. Herstellung von Walzen-Glas.

Streckofen.

Schein, welches in England hergestellt war und folgende Zusammensetzung zeigte:

SiO_2 . .	71,00
Al_2O_3 . .	0,57
CaO . .	13,76
MgO . .	0,31
K_2O . .	0,20
Na_2O . .	14,16

Molekularverhältniss: $SiO_2 : CaO : \left.\begin{matrix} K_2O \\ Na_2O \end{matrix}\right\}$

4,7 : 1 : 0,9

β) Die gegossenen Spiegelgläser. Die Spiegelgläser wurden früher ebenfalls ausschliesslich geblasen und die Fabrikation derselben unterschied sich von derjenigen der Fenstergläser nur dadurch, dass der Glassatz sorgfältiger vorbereitet und reinere Rohmaterialien ausgewählt wurden. Heutzutage, wo der Geschmack dickwandige grosse Spiegelscheiben verlangt, ist die für die Lungen ausserordentlich anstrengende Fabrikation der geblasenen Spiegel durch das Gussverfahren in den Hintergrund gedrängt, bei welchem der Grösse der Tafeln kaum eine Grenze gesetzt ist.

Man benutzt zur Herstellung gegossener Spiegelgläser reinstes Natronkalkglas; das Kalikalkglas hat zwar höheren Glanz, vertheuert aber bei der Grösse der Fabrikate das Glas zu sehr. Die früheren sehr alkalireichen, leicht schmelzbaren Gläser, die dem Blindwerden und der Bildung irisirender Beschläge durch die Luftfeuchtigkeit in hohem Maasse ausgesetzt waren, sind jetzt durch kalkhaltigere, der Zusammensetzung der Normalgläser näher kommende Gemenge verdrängt. Nach Jäckel (D. 161. 113; Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 1885. 327) wird auf den in Herzogenrath bei Aachen der Gesellschaft St.-Gobain gehörigen Hütten ein aus:

Weissem Sand	100 Thle.
Kalkstein	38
Glaubersalz	38
Kohle	2,5
Arsenik	0,4

bestehender Satz verwendet, dementsprechend die Zusammensetzung des Glases folgenden Werthen entspricht:

	gefunden:	berechnet:		gefunden:	normal:
Kieselsäure	72,31 %	72,29 %	oder in Aequivalenten	$Na_2O : CaO : SiO_2$	$Na_2O : CaO : SiO_2$
Thonerde	0,81	—		0,7 : 1 : 4,5	0,7 : 1 : 4,47
Kalk	14,96	15,57			
Natron	11,42	12,14			
	99,50 %	100,00 %			

Das Einschmelzen des Satzes geschieht in offenen Häfen (vergl. oben) im Gasofen. Sobald der Läuterungsprozess beendet und die Masse zähflüssig genug ist, werden die Arbeitsöffnungen geöffnet und die mit Falz versehenen Häfen mit der Hafenschlinge gefasst, angehoben und mit auf Schienen laufenden Krahnen zum Giesstisch befördert. Diese bestehen aus etwa 15 cm dicken gusseisernen Platten von 2 bis 3 m Breite und 4 bis 6 m Länge, die entweder aus einem Stück oder aus mehreren an einander gelegten und glatt geschliffenen Platten hergestellt sind. Früher hatte man in St.-Gobain eine kupferne Giessplatte von 500 Ctr. Schwere, die einen Werth von 100000 Franks besass. Die Giessplatte wird vor der Benutzung gleichfalls erwärmt, damit der sich über sie ergiessende Glasstrom nicht sogleich erstarrt; die ausgegossene Glasmasse wird mit einer heissen, innen hohlen polirten Gusseisenwalze von der Breite des Giesstisches geglättet. Die Gusseisenwalze kann gehoben und gesenkt werden. Sie läuft auf Randleisten, welche die Dicke der Scheibe bestimmen. Die Scheibe wird noch weich in den erhitzten Kühlofen geschoben, und der entleerte Hafen

wird in den Ofen zurückgebracht. Zur Bewerkstelligung des Gusses gehören 15 Leute. Die Kühlöfen sind genau auf die T. der gegossenen Scheibe erwärmt und nehmen eine oder mehrere Scheiben auf; die Sohle des Kühlofens ist mit feinem Sand bestreut, welcher beim Zusammenziehen der Scheibe nachgibt. Nachdem der Kühlofen gefüllt ist, werden alle Oeffnungen abgedichtet, damit die Scheiben langsam erkalten.

Aus dem Kühlofen kommen die Platten zum Beschneiden und Schleifen. Das Schleifen zerfällt in das Rauh- oder Mattschleifen und Poliren. Zum Schleifen wird die Glastafel auf einer steinernen oder gusseisernen horizontalen Platte mit Gyps festgekittet und mit gusseisernen schweren Läufern zuerst vermittelst gröberen, dann feineren Sandes unter fortwährendem Zufluss von Wasser plan geschliffen (Rauhschleifen). Darauf wird sie mit kleineren, mit Filz überzogenen Läufern mit sogen. Polirroth oder Zinnasche, ebenfalls unter Zutritt von Wasser polirt. Durch die Schleifarbeit verlieren die Platten etwa die Hälfte ihrer Dicke.

Zur Herstellung der Glasspiegel gehört auch das Belegen der Scheiben mit Zinnamalgam bezw. mit Ag, Pt oder Au, damit die Lichtstrahlen von der Metallfläche reflektirt werden.

Das Belegen mit Zinnamalgam geschieht in der Weise, dass auf einem wagerechten Belegstein (Schiefer oder Marmor) eine ausgewalzte Sn-Tafel (Stanniol) ausgebreitet und mit einer Bürste glatt gestrichen wird. Darauf wird sie mit wenig Hg überrieben oder angetränkt, dann mit einer dickeren Lage Hg übergossen. Alsdann wird die auf beiden Seiten mit Holzasche und Flanelllappen sorgfältig gereinigte Glasplatte über einem vor dem Belegtisch aufgespannten Tuch vorgerückt und in das Hg so hineingeschoben, dass sie, ohne die Sn-Tafel zu berühren, auf dem Hg schwimmt. Das überschüssige Hg wird durch Beschweren der Glasplatte abgepresst und diese etwa 24 Stdn. auf dem Belegstein gelassen. Nach dieser Zeit neigt man den letzteren allmählich, nimmt die Platte nach einiger Zeit herunter und lässt sie mit der belegten Seite nach oben einige Wochen trocknen. Darauf wird die Rückseite des Belags mit Firniss überzogen. Das Zinnamalgam besteht aus etwa 75 % Sn und 25 % Hg.

Das Belegen mit Amalgam ist eine gesundheitswidrige Beschäftigung, man verwendet daher auf Liebig's Vorschlag vielfach Ag-Belege (Silberspiegel). Das Belegen der Spiegel mit Ag geschieht auf nassem Wege; dabei ist besondere Sorgfalt auf die Vorbereitung der Glastafeln zu verwenden. Am geeignetsten sind die frisch polirten Glasscheiben. Sie werden vor der Versilberung sorgfältig mit Kolkothar (Eisenroth) und einem feuchten Schwamm gereinigt, dann mit weichem, schliesslich mit dest. Wasser abgerieben. In dem Belegraum herrscht zweckmässig eine T. von 25 bis 30°. Zur Herstellung des Silberspiegels bedient man sich nach Kayser (Z. angew. Chem. **1890**. 541) folgender Flüssigkeit: I. Ag-Lsg. 10 g kryst. $AgNO_3$ werden in 50 ccm dest. H_2O gelöst, dann reine NH_3-Flüss. (empyreuma- und Fe-frei) allmählich bis zur Klärung hinzugefügt. Zu dieser Lsg. fügt man tropfenweise unter Umrühren mit einem Glasstabe eine Lsg. von $AgNO_3$ in dest. H_2O (1 : 5), bis eine schwache Opalescenz entstanden ist. Die Lsg. bringt man mit dest. H_2O auf 1 l und lässt dieselbe dann entweder einige

Zeit stehen, bis sie ganz klar geworden ist, oder man filtr., jedoch ist Klärung durch Absetzenlassen vorzuziehen. — II. Reduktionsflüss. 20 g Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat) und 20 g weisser Kandiszucker werden in 20 ccm dest. H_2O gelöst, zu der Lsg. fügt man eine Lsg. von 4 g $AgNO_3$ in 20 ccm dest. H_2O, schüttelt tüchtig um und erw. zum Sieden, in welchem Zustande man die Lsg. 1/2 Stunde hindurch verharren lässt; hierauf wird die Lsg. vom Feuer genommen und sofort mit so viel kaltem H_2O gemischt, dass 1 l Flüssigkeit entsteht. Nach dem Umschütteln wird filtr. Zum Zwecke der Versilberung wird ein Vol. der Ag-Lsg. I mit einem gleichen Vol. der Reduktionsflüss. II gemischt und die Mischung möglichst schnell auf die sich auf den Belegtischen befindenden Spiegelgläser gegossen, so dass die Oberfläche derselben eine gleichmässig dicke Schicht der Versilberungsflüss. trägt. Nach kurzer Zeit beginnt die Versilberung der Glasfläche und ist in 15 bis 20 Min. vollendet. Man lässt hierauf die überschüssige Lsg. von den Spiegeln abfliessen und wäscht wiederholt mit dest. H_2O, welches die T. des Belegraums besitzt. Hierauf stellt man die Spiegel schräg, lässt sie abtropfen und trocknen. Man gibt dann zweckmässig zuerst einen Schutzlack von Rubinschellack in Weingeist, nach dem Trocknen desselben einen zweiten Anstrich mit demselben Lack, dem man einen beliebigen indifferenten Farbstoff, gewöhnlich Chromgelb oder Ocker, in neuerer Zeit auch oft unechte Silberbronze, zugesetzt hat.

Platinspiegel. Das Belegen der Spiegel mit Pt findet nur selten statt; man benutzt hierzu mit Lavendelöl verriebenes Platinchlorid oder Platinchloridchlorammonium. Die mit dem Pinsel aufgetragene Schicht wird getrocknet und in einer Muffel eingebrannt. Die Spiegelgläser brauchen für diesen Zweck nur auf der mit Metall nicht belegten Seite geschliffen zu werden. Vergoldete Spiegel erhält man durch Einbrennen von Glanzgold in der Muffel. Ueber die Herstellung dieses Präparates vergl. das beim Porzellan Gesagte.

c) Das Hartglas.

Die Erfindung des Hart- oder Vulkanglases durch de la Bastie (1874) erweckte grosse Hoffnungen, indem man demselben Unzerbrechlichkeit, höchste Elastizität und wohl gar Hämmerbarkeit zuschrieb. Leider erfüllten sich diese Erwartungen in so geringem Maasse, dass das Hartglas als Hohlglas keine Bedeutung gewonnen hat. Das Härteverfahren von de la Bastie besteht im Eintauchen des glühenden Glasstückes in erwärmte Bäder von Oel oder Harz; der Gegenstand kühlt sich auf die T. des Bades ab und ist im Stande, mechanischen Einflüssen in erheblich höherem Grade zu widerstehen als langsam gekühltes Glas. Chemisch wird das Glas durch das Härten nicht verändert.

Die Eigenschaften des so gehärteten Glases sind durch die Spannung seiner einzelnen Theilchen bedingt; in Folge der schnellen Abkühlung ist die Oberfläche des Gegenstandes erstarrt in einem Augenblick, wo sein Inneres noch zähflüssig war. Dadurch wird dieses an späterem Zusammenziehen verhindert, es entsteht zwischen den inneren Glastheilchen und denjenigen der Oberfläche eine Spannung, die sich als Härte und Elastizität zu erkennen gibt. Gegen den Wechsel der T. sind die gehärteten Gläser erheblich weniger empfindlich als gewöhnliches Glas. Wird aber aus irgend einem Anlass die Oberfläche eines gehärteten Glases verletzt, so ver-

liert die Spannung der inneren und äusseren Glastheilchen ihr Gleichgewicht und der Gegenstand zerstäubt unter explosionsartigem Geräusch.

Eine besondere Zusammensetzung der Glassätze ist für die Fabrikation des Hartglases nicht erforderlich, es ist vielmehr jedes Glas, welches frei von ungelöstem Quarz, von Schlieren und von Glasgalle ist, für diesen Zweck geeignet. Nach Benrath (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. **1885**. 593) hatte de la Bastie's, nach Schott (l. c.) deutsches Hartglas folgende Zusammensetzung:

	Hartglas von de la Bastie	Deutsches Hartglas I	II
Kieselsäure	68 %	74,9 %	79,29 %
Thonerde	2	—	1,39
Kalk	10	4,2	6,11
Alkalien	17	14,8	13,21
Eisen, Mangan, Kobalt, Chlor und Verlust	3	6,1 PbO	—
	100 %	100,0 %	100,00 %

Die Glasthränen und Bologneser Flaschen sind ebenfalls Hartglas. Hohlgläser zu härten hat sich als unzweckmässig erwiesen, weil die vielfach hervorstehenden Kanten derselben sehr leicht Verletzungen ausgesetzt sind, in Folge deren die vollständige Zertrümmerung des Gegenstandes herbeigeführt wird. Ausserdem verlieren die zähflüssigen Gefässe beim Eintauchen in das Oelbad leicht ihre Form.

Durch das von Fr. Siemens angewendete Pressverfahren (1885), wobei das feuergefährliche Härten in Oelbädern vermieden ist, hat die Herstellung von Hartglas neuerdings an Bedeutung gewonnen. Das Verfahren besteht darin, dass Glasplatten, nachdem sie auf die erforderliche Grösse zugeschnitten und in einem Streckofen bis zum völligen Erweichen erhitzt sind, zwischen gusseisernen Platten mit einer nach ihrer Dicke verschieden grossen Schnelligkeit abgekühlt werden. Für die Güte der Fabrikate ist es erforderlich, dass die Glastafeln so hoch wie möglich erhitzt werden, um sie eben noch mit der Schaufel herausziehen zu können, und dass das Erhitzen wie das Abkühlen gleichmässig und schnell geschehe. Diese Glastafeln finden zu Bedachungen, für Gewächshäuser, Laternen, als Wandbekleidungsplatten u. s. w. glatt, gemustert oder mattirt Verwendung.

Deherripon hat zum Härten des Glases einen vermittelst Regeneratoren auf den betreffenden Hitzegrad erhitzten Luftstrom in Vorschlag gebracht.

Eine besondere Art Hartglas ist von Schott (Verhandl. des Ver. f. Gewerbefleiss, Sitzungsb. **1892**. 161) in dem Verbundglas geschaffen worden. Die Verbundgläser sind durch doppelten Ueberfang hergestellt und besitzen besonders hohe Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel und Verletzung der Oberfläche. Sie werden durch zweckmässige Verschmelzung von zwei oder drei Glasarten mit bestimmtem Ausdehnungskoëffizienten gewonnen. Die Spannungszustände im Verbundglase sind ähnliche wie im Hartglase; die Aussenhaut ist schon kalt und erhärtet, wenn sich das Innere noch in weichem Zustande befindet. Die nachfolgende Zusammenziehung der Innenschicht ist grösser als die der äusseren, erstere wird sich in Dehnung, letztere in Zusammenpressung befinden. Kochflaschen, aus Verbundglas her-

gestellt, konnten, mit Anilin erhitzt, mit Wasser angespritzt werden. Glasschalen wurden auf freier Bunsenflamme erhitzt ohne zu zerspringen. Die Lampencylinder gestatten im erhitzten Zustand ein Besprengen mit kaltem Wasser.

2. Bleigläser.

Die Bleigläser haben in ihrer Zusammensetzung noch grössere Schwankungen aufzuweisen als die Kalkgläser; man unterscheidet drei Gruppen Bleigläser: 1. Bleikrystall, 2. Flint- oder optisches Glas und 3. Strass.

a) Bleikrystall.

Das Bleiglas war schon den Alten bekannt, wie Fougeroux de Bondaroy mit seiner Analyse des sogen. Virgil'schen Spiegels 1787 bewiesen hat (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 1885. 365). Die Wiedereinführung der Bleigläser in die Industrie ging von England aus. Als Robert Mansell daselbst 1635 anfing, das Glas anstatt mit Holz mit Steinkohle zu schmelzen, nahm man bald eine stärkere Färbung des mit Kohlen anstatt mit Holz geschmolzenen Glases wahr, eine Erscheinung, die man mit Recht auf den beim Verbrennen der Steinkohlen entstehenden Russ zurückführte. Um den Inhalt des Hafens vor der Einwirkung des Russes zu schützen, überwölbte man die Häfen und gab ihnen die Gestalt einer kurzhalsigen Retorte. Dadurch verhinderte man allerdings die nachtheilige Einwirkung des Rauches, aber man erzielte in den bedeckten Häfen nicht die zum Läutern erforderliche T. Man sah sich daher gezwungen, die Gläser leichter schmelzbar zu machen, und erkannte hierzu in dem PbO alsbald das zweckdienlichste Material.

Das Bleiglas wird beim Schmelzen mit Steinkohlen auch heute noch in bedeckten Häfen und nur bei Holzfeuerung oder im Gasofen in offenen Häfen geschmolzen. Die Bleigläser sind meistens Kali-Bleisilikate. In der Glasfabrik zu Baccarat verwendet man nach Goduret (l. c.) um 100 kg zum Verkauf fertiges Krystallglas zu erhalten, einen Satz von

Sand	72	kg
Mennige . . .	48	„
Pottasche . . .	24	„

Die zum Schmelzen erforderliche Zeit beträgt bis zum Kaltschüren 14 bis 16 Stdn. Die Verarbeitung des Glases erfolgt in derselben Weise wie beim kalkhaltigen Glase. Das Lichtbrechungsvermögen der Bleigläser ist ein bedeutend höheres als das der Pb-freien, auch zeichnet es sich durch einen schönen volleren Klang vor letzteren aus.

Sehr häufig wird es gepresst und polirt, wozu es besonders geeignet ist, da es weicher ist als die Pb-freien Gläser. Das Schleifen geschieht auf gusseisernen oder kupfernen Scheiben mit Sand unter Zufluss von Wasser, das Poliren vermittelst hölzerner Scheiben aus weichem Holz oder Kork, die zum Theil mit Filz überzogen sind.

Halbkrystall nennt man Bleiglas, welches erhebliche Mengen Kalk enthält. Dasselbe ist schwerer schmelzbar und härter als das eigentliche Krystallglas.

Zum Unterschied von dem böhmischen Kalikalkglas oder leichten Krystallglas nennt man Bleiglas schweres Krystallglas.

b) Optisches Glas.

Man unterscheidet Pb-haltiges optisches oder Flintglas und Pb-freies oder Kronglas. Die Herstellung guter optischer Bleisilikate ist sehr schwierig, weil das Bleisilikat einestheils sehr leichtflüssig, anderntheils sehr schwer ist und daher leicht zum Entmischen der Glasschmelze Veranlassung gibt. Man hat deshalb bei dem Schmelzen dieser sehr Pb-haltigen Silikate auf die Vermeidung von Streifen, Schlieren, Blasen und Knoten sein Hauptaugenmerk zu richten. Beim Schmelzen des Flintglases bedient man sich eines besonderen Ofens mit nur einem Hafen; nach dem Verfahren von Fraunhofer und Guinand wird die flüssige Glasmasse, da die spezifisch schweren Silikate meistens unten im Tiegel und die Pb-armen leichteren oben schwimmen, beim Läutern im Hafen mittelst eines hohlen Cylinders aus gebranntem Hafenthon anhaltend gerührt, bis beim Kaltschüren die Schmelze zähflüssig geworden ist. Dann nimmt man den Tiegel sammt Inhalt heraus, bis die Masse erstarrt ist, oder bewirkt dies durch Abrosten und Oeffnen aller Abzugsöffnungen. Ist das Ganze auf dunkle Rothglut abgekühlt, so lässt man den Tiegel im Ofen langsam erkalten, nimmt ihn nach völligem Abkühlen heraus, zerschlägt ihn, liest die für Linsen geeigneten Glasstücke aus und schleift sie. Bontemps hat Stückglaslinsen von 73 cm Durchmesser und 200 kg Gewicht, Feil (ein Nachkomme von Guinand) solche von 80 und 96 cm Durchmesser hergestellt.

Das Flintglas erzeugt Bilder mit stark farbigen Rändern. Bei den sogen. „achromatischen“ Linsen werden die farbigen Ränder dadurch beseitigt, dass man eine konkav geschliffene Flintglaslinse mit einer convex geschliffenen Kronglaslinse so vereinigt, dass die Zerstreuung, nicht aber die Brechung des Lichtes aufgehoben wird.

Unter Ausdehnung der Schmelzversuche auf B_2O_3, P_2O_5, Li, Zn, Cd, Ce, Di, Er, Th, Bi, Sb, Mo u. s. w. stellt Schott (Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. D. 1889. 273. 129) in Jena mit Abbé und Zeiss neue, für optische Zwecke geeignete Gläser her, welche günstigere Brechungs- und Zerstreuungsverhältnisse als die Flint- und Krongläser besitzen. Die Borsäure veranlasst eine spezifische Kontraktion des blauen bezw. die Erweiterung des rothen Endes des Spectrums, während Fl, K und Na umgekehrt wirken. Bei allen übrigen Elementen ist der Gang der Dispersion der gewöhnliche wie bei den Silikatgläsern. Da die Flintgläser eine Drehung nach dem blauen Ende des Spectrums zeigen, so ist Borsäure in diese einzuführen — sie bewirkt eine Verkürzung des Blau. Kali wäre in den Kronglässern zu erhöhen, man kann aber nicht über 30 % in das Glas einführen; Kombinationen von P_2O_5- mit B_2O_3-Flintgläsern können Fernrohrobjective geben, bei denen fast das ganze sekundäre Spectrum verschwindet. Bei Boraten und Phosphaten können Alkalien nur in sehr geringer Menge verwendet werden, da sonst die Atmosphärilien das Glas angreifen; Zusatz von Al_2O_3 bezw. ZnO wirken dem entgegen. Für Phosphate gab die Beobachtung, dass MgO, Al_2O_3 und K_2O die geringste Dispersion liefern, zur Herstellung eines Kronglases Veranlassung, dessen Dispersionswerth weit unter dem der bisher verwendeten Glasflüsse stand.

c) Strass.

Unter der Bezeichnung Strass versteht man Glas, welches sich, gefärbt oder ungefärbt, besonders zur Herstellung künstlicher Edelsteine eignet. Die Nachahmung dieser Naturprodukte ist schon in frühen Zeiten geübt worden, und die Thatsache, dass sich das Glas bei den Alten bis in die spätrömische Kaiserzeit hinein vorzugsweise als farbige Masse bietet (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 1885. 629), scheint darauf hinzudeuten, dass man das Glas nur wegen seiner Aehnlichkeit mit den Edelsteinen schätzte. Dass das Glas zielbewusst zu derartigen Nachahmungen verwendet worden, ist aus den Aufzeichnungen glaubwürdiger Schriftsteller (Seneca berichtet, dass ein gewisser Demokritos Smaragde täuschend nachgemacht habe) ersichtlich. Derartige Glasflüsse waren stark Pb-haltig und ihre Bezeichnung als Plumbum vitreum, scilicet judaeum scheint die Annahme zu rechtfertigen, dass die Gewinnsucht dieser Leute sich die Anfertigung falscher Steine in hohem Maasse angelegen sein liess. Im 13. Jahrh. war Venedig die Stätte, wo diese Industrie blühte, und zu Ende des vorigen Jahrhunderts fand der Wiener Goldschmied Josef Strasser (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 1885. 630) die Zusammensetzung eines für diese Zwecke besonders geeigneten Glasflusses, welcher nach ihm Strass genannt wurde. Douault-Wieland, welcher 1819 von der Société d'encouragement für die Mittheilung seiner Methoden zur Darstellung künstlicher Steine den Preis erhielt, hat durch seine Arbeiten diesem Kunstzweige in Frankreich zu hoher Blüthe verholfen; Dumas fand farblosen Strass von folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	38,2 %
Bleioxyd	53,0
Thonerde	1,0
Kali	7,8
Borsäure und Arsensäure	Spuren
	100,0 %

Zur Herstellung dieser Silikate verwendet man möglichst reine Rohmaterialien; der Quarz muss nach dem Brennen weiss aussehen bezw. vor der Verwendung mit HCl ausgezogen werden. Die Mennige muss frei von ZnO und CuO sein. Je reicher an PbO, desto stärker lichtbrechend ist die Schmelze; da aber stark Pb-haltige Gläser sehr weich sind, so macht man sie wohl mit Thallium- oder Wismuthnitrat härter. Farbloser Strass dient zur Nachahmung von Diamanten; Bastenaire (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 1885. 631 ff.) schreibt ein Gemenge vor, bestehend aus:

Sand	100 Thle.
Mennige	40 „
Pottasche	24 „
Borax	20 „
Salpeter	12 „
Braunstein	0,4 „

Douault gibt (l. c.) folgende Sätze an:

	1	2	3	4
Bergkrystall	300	300	—	—
Mennige	470	462	—	—
Kalihydrat	163	168	96	105
Borax	22	18	27	50
Arsenige Säure	1	0,5	1	1
Weisser Sand	—	—	300	717
Bleiweiss	—	—	514	709

Zur Herstellung farbiger Steine wird nach Douault der Strass I mit Metalloxyden in folgenden Verhältnissen geschmolzen. Es enthalten:

Smaragd	1000 Thle. Strass,	8 Thle.	CuO, 0,2 Thle. Cr_2O_3;
Saphir	1000 „ „	15 „	Co_2O_3;
Topas	1000 „ „	40 „	Spiessglanzglas, 1 Thl. Goldpurpur;
Rubin	8 „ „	1 „	Topas-Masse;
Granat	1000 „ „	500 „	Spiessglanzglas, 4 Thle. Goldpurpur, 4 Thle. Mn_2O_3;
Amethyst	1000 „ „	8 „	Mn_2O_3, 5 Thle. Co_2O_3, 0,2 Thle. Goldpurpur.

Die Schönheit der Steine hängt nicht allein von der Reinheit der Materialien, sondern auch von der Sorgfalt ab, mit welcher man beim Mischen und Schmelzen verfährt. Die Substanzen müssen auf's Feinste gesiebt und sehr innig gemischt werden; zum Schmelzen muss die T. allmählich gesteigert werden, und um sich vollkommen zu läutern, muss die Masse wenigstens 24 bis 30 Stdn. lang in Fluss gehalten, danach der Ofen langsam abgekühlt werden. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und die besten Stücke werden ausgesucht und geschliffen.

d) Buntglas.

Die Herstellung von Buntglas oder von farbigen Gläsern geschieht durch Auflösen der verschiedensten Metallverbindungen (vergl. oben Färbungs- und Entfärbungsmittel) im Glasfluss. Hinsichtlich der Verarbeitung der gefärbten Gläser unterscheidet man solche, welche in der ganzen Masse, und solche, welche nur in dünner Lage an der Oberfläche gefärbt sind. Gläser der letzten Art nennt man Ueberfanggläser. Die Technik des Ueberfangens wendet man bei Tafelglas wie bei Hohlglas an.

Das Ueberfangen der Tafelgläser geschieht in folgender Weise. Der Glasbläser nimmt mit der Pfeife aus dem das farbige Glas enthaltenden Hafen eine kleine Quantität heraus und taucht sie darauf in die farblose Schmelze, von welcher er so viel auf die Pfeife nimmt, als erforderlich ist, um die Walze zu bilden. Nun wird die Glasmasse wie gewöhnlich durch Blasen zur Scheibe geformt. Dieselbe besteht dann aus einer dickeren Schicht farblosen und aus einer dünnen Lage farbigen Glases.

Zum Ueberfangen der Hohlgläser wird die Pfeife zunächst in die farblose Glasmasse getaucht, darauf wird das farbige Glas entweder durch Eintauchen, durch Auflegen oder durch Einstecken auf das farblose Glas gebracht. Beim Eintauchen ist es schwer, das farbige Glas zu dem farblosen in ein richtiges Verhältniss zu bringen. Das Auflegen geschieht in der Weise, dass man auf das farblose

Kölbchen Zapfen oder Cylinder farbiger Masse, die man vorräthig hält oder käuflich bezieht, auflegt und durch Anwärmen an der Arbeitsöffnung auf dem farblosen Kölbchen vertheilt, darauf den Gegenstand fertig stellt. Das Einstecken wird namentlich in England gepflegt. Es geschieht in der Weise, dass man aus dem farbigen Glase eine Kugel bläst, diese an der der Pfeife gegenüberliegenden Seite öffnet und zur Halbkugel auftreibt. In diese Halbkugel führt man nun das dickwandige Kölbchen aus farblosem Glase ein, bläst es auf, dass es sich überall dicht an das farbige Glas anlegt, sprengt das farbige Glas von der Pfeife ab und verarbeitet nun das Ganze gemeinsam.

Auf die eine oder die andere Weise kann man mehrere verschieden gefärbte Schichten über einander lagern und dann durch Schleifen oder Aetzen die eine oder die andere Schicht theilweise entfernen und so Zeichnungen in verschiedenen Farben auf dem Gegenstand herstellen.

Gelbe Gläser, in der Masse gefärbt, sind schwierig herzustellen. Zur Herstellung gelber Schmelzfarben und Emaillen wird vorzugsweise Antimonoxyd benutzt, welches bei Gegenwart von Bleioxyd gelb färbt (Neapelgelb). Im Bleiglase kann daher durch Antimonoxyd in Folge Bildung von antimonsaurem Blei eine gelbe Farbe erzeugt werden. Nach Benrath ist eine Gelbfärbung der Alkali-Kalkgläser durch Antimonoxyd auf einen Schwefelgehalt der angewendeten unreinen Antimonverbindungen zurückzuführen. So färben Antimonpentasulfid (Goldschwefel) und Antimonzinnober gelb. Durch Reduktion der im Glassatze enthaltenen schwefelsauren Salze mittelst Holz- oder Steinkohle oder anderer organischer Substanzen (Stroh u. dergl.) zu Sulfiden erhält man gelbe Gläser. Mittelst Silberoxyd oder Chlorsilber färbt man Lasurgläser, indem man die Silberverbindung mit Thon oder dergl. fein reibt und auf das Glas aufträgt; die Silberlasurgläser werden in der Muffel auf Rothglut erhitzt. Schwefelcadmium wird zur Herstellung von Ueberfanggläsern verwendet (Kaisergelb). Uranoxyd färbt die Gläser gelblich grünlich (vergl. oben Färbungs- und Entfärbungsmittel). Ein in's Bräunliche übergehendes Gelb erhält man durch Zusatz von Eisenoxyd.

Grüne Gläser werden mittelst Chromoxyd oder Kupferoxyd hergestellt; auch Eisenoxydul liefert grünliche Gläser. Meistens werden diese Metalloxyde nicht für sich allein angewendet, sondern Kupferoxyd wird mit Eisenoxydul zusammen oder in Gemeinschaft mit diesem und mit Chromoxyd angewendet. Ein geringer Zusatz von Kobaltoxyd vertieft das Eisen-Kupfergrün (Tscheuschner l. c. 527). Kaliumbichromat wird im Glase in Chromsäure, Chromoxyd und Kalisilikat zerlegt; ist die Menge des Kaliumbichromates gross, so finden sich im Glase Flitterchen von Chromoxyd; diese Gläser wurden von Pelouze zuerst dargestellt und Chromaventurin genannt. Pelouze gibt nachstehenden Satz an (D. **179**. 155).

Sand	250	Thle.
Soda	100	„
Kalkspath	50	„
Kaliumbichromat . . .	40	„

Blaue Gläser erhält man durch Kobaltoxyd als Zaffer (Röstprodukt) oder in Form von reinem CoO. Für Lichtblau setzt man

etwas Fe_2O_3 oder CuO zu. Letzteres färbt Natronkalkgläser himmelblau mit einem Stich in's Grüne, Kalikalkgläser lichtblau und Bleigläser grünlich.

Violette Gläser erhält man durch Zusatz von Mn_2O_3 (vergl. oben Färbungs- und Entfärbungsmittel).

Schwarze Gläser werden mittelst Braunstein unter Zugabe von Fe_2O_3 und CoO oder Cr_2O_3, auch mit Chromeisenstein hergestellt. Für gewöhnliche Sachen nimmt man Bleikrystall; die Hyalithgläser sind schwarz gefärbte Alkali-Kalkgläser; ein Glassatz dafür ist z. B. folgender (Tscheuschner l. c. 553):

Sand	100	Thle.
Pottasche	36	"
Zerfallener Kalk	13	"
Kupferoxyd	10	"
Eisenoxyd	10	"
Braunstein	10	"
Zaffer	10	"

Auch Basalt, Laven, Hochofenschlacken und Abfälle von grünem Flaschenglas werden zur Herstellung dieser Gläser verwendet.

Lichtgraue Gläser für Schutzbrillen und dergl. werden durch Zusatz von Fe_2O_3 oder CuO zu den Mangangläsern erhalten; Bontemps gibt folgendes Gemenge an:

Sand	100	Thle.
Mennige	50	"
Pottasche	28	"
Soda	10	"
Braunstein	4	"
Eisenoxyd	3	"
Kupferoxyd	2	"

Besonderes Interesse beanspruchen die rothen Ueberfanggläser. Dieselben sind durch Cu_2O bezw. durch Au gefärbte Glasflüsse.

Ein undurchsichtiges Kupferglas war schon den Römern unter dem Namen Porporino oder Hämatinon bekannt; dies Glas hat eine zinnoberrothe Farbe und ist bei pompejanischen Ausgrabungen häufig gefunden. Im 17. Jahrh. ging die Herstellungsweise verloren und erst durch Pettenkofer wurde sie 1847 wieder aufgefunden (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. 1885. 540). Derselbe schmolz zwei Sätze, einen schwerflüssigeren a) und einen leichtflüssigeren b), bestehend aus:

a)			b)		
Kieselsäure	100	Thle.	Kieselsäure	100	Thle.
Kalk	11	"	Kalk	10	"
Magnesia	1	"	Magnesia	0,5	"
Bleiglätte	33	"	Bleiglätte	40	"
Soda	50	"	Soda	60	"
			Kupferhammerschlag	30	"
			Thonerde	2	"
			Eisenhammerschlag	3	"

Der farblosen Fritte werden 25 Thle. Kupferhammerschlag, dann 2 Thle. Eisenhammerschlag und etwas Kohle beigefügt. Man verwendet

für Kupferrubin Blei- und Kalkgläser; die rothe Farbe entsteht erst beim Anlaufenlassen der gekühlten Gläser; sie ist intensiver, als die der nachfolgend beschriebenen Goldrubingläser. Die Ueberfangschicht darf nicht über 0,1 mm hinausgehen.

Schwarz (D. **186**. 28) verwendet an Stelle von Kupferhammerschlag feingemahlenes CuO und durch H reduzirtes Cu und erhält die Farbe schon bei langsamer Abkühlung. Das Pettenkofer'sche Glas wird bei langsamer Abkühlung erst leberbraun; wird es ca. 12 Stunden auf eine nahe seiner Erweichung liegenden T. gehalten, so wird es bei langsamem Erkalten intensiv roth; Pettenkofer hält diesen Uebergang der Farbe für eine Entglasung des Kupferoxydulsilikats. Ebell (D. **213**. 212) nimmt eine starke Metallausscheidung in diesem Glase an; unter dem Mikroskop erkennt man schwarze Punkte neben einer farblosen Grundmasse; bei 800facher Vergrösserung zeigen diese Punkte die Form eines Würfels, seltener die eines Polygons.

Wird in den Hämatinongläsern ein Theil der SiO_2 durch B_2O_3 ersetzt, so erhält man dunkelrothe Schmelzen mit bläulich schimmernden Krystallen, das sogen. Astralit-Glas (Pettenkofer, D. **145**. 122).

Massives Kupferrubinglas wird seit einiger Zeit auf der Josefinenhütte in Schlesien hergestellt. Aus dem Hämatinon erhielt Pettenkofer Aventurin, indem er der Glasschmelze so viel Eisenfeile zusetzte, dass die Hälfte des Cu_2O zu metallischen Cu-Flimmerchen reduzirt wurde. Das Glas muss langsam erkalten (vergl. auch Sprechsaal 1893. **27**. 928). Die Herstellung von Aventuringläsern wird heutzutage von venetianischen, böhmischen und bayerischen Fabriken mit grosser Sicherheit beherrscht. Pelouze hat durch grösseren Zusatz von chromsaurem Kali zum Glassatz Chromoxydaventurin hergestellt und Wächter (W. J. **1878**. 640) dieses 1849 zum Glasiren von Thonwaarenerzeugnissen in Vorschlag gebracht. Wartha (Ch. Z. Rep. 1890. **14**. 34) hat mit Eisenoxydaventurin in dieser Richtung Versuche gemacht. Mit Aventuringlasuren versehene Steingutgeschirre werden seit einer Reihe von Jahren von der Steingutfabrik Paetsch in Frankfurt a. O. in den Handel gebracht.

Gold-Rubinglas. Das mit Au gefärbte Rubinglas enthält metallisches Au in feinster Vertheilung. Im 16. Jahrh. und zu Anfang des 17. Jahrh. wird das Goldrubinglas zuerst von Libavius und Neri (Tscheuschner l. c. **1885**. 534) erwähnt; mit Sicherheit ist es von Kunckel (1679 bis 1688) auf der Pfaueninsel bei Potsdam zuerst hergestellt worden. Fuss (D. 1836. **60**. 284) erhielt das Goldrubinglas ohne Anwendung von Cassius'schem Purpur, und Müller (J. pr. 1884) neuerdings ebenfalls.

Pohl (Tscheuschner l. c. 537) setzte irgend einem Weisshohlglas auf 100 kg Sand 0,0217 kg Au zu und empfahl z. B. ein Gemenge von:

Sand	100	kg
Mennige	190	„
Pottasche	6	„
Salpeter	15	„
Antimon	0,6	„
Rubinglasbrocken	180,0	„
Gold	0,021	„

Schmilzt man bei zu niedriger T., so entsteht durchgegangenes, lebriges Glas, das in auffallendem Lichte braun, in durchfallendem himmelblau erscheint. Beim Umschmelzen bei hoher T. kann derartiges Glas wieder farblos werden und gut anlaufendes Rubinglas geben. Nach schnellem Abkühlen erhält man das Roth des Goldrubinglases durch Anwärmen; es wird dann abermals schnell gekühlt.

Nach Müller (D. 201. 117) gibt 1 Thl. Au in 50000 Thln. Glas noch guten Rubin, in der doppelten Menge ein schönes Rosa. Rauter in Ehrenfeld hat vor einigen Jahren das alte Kunkel'sche Verfahren, massives Rubinglas herzustellen, wieder entdeckt.

Die Entstehung der rothen Farbe des Rubinglases ist auf fein vertheiltes Gold zurückzuführen (vergl. oben; Färbungs- und Entfärbungsmittel).

Die Buntgläser überzieht man vielfach mit einer schillernden Haut, die man Lüster nennt. Man verwendet hierzu vielfach leichtflüssige Wismuthgläser, welche zuweilen noch mit Au versetzt sind. Die Lüsterfarben finden als Dekorationsmittel der Glasuren keramischer Erzeugnisse gleichfalls Verwendung und werden dort mit den Schmelzfarben gemeinsam besprochen. Ausser den Wismuthlüstern verwendet man noch Blei-, Zink- und Thonerdelüster (Sprechsaal 1889. 22. 577 und Ch. Z. Rep. 1889. 13. 264). Die Herstellung der farblosen irisirenden Gläser beruht auf der Einwirkung von Zinnchloriddämpfen oder HCl.

Zuweilen bringt man auf einfarbigem oder mehrfarbigem Glas geätzte Muster hervor. Man unterscheidet das Klarätzen vermittelst HFl in verd. flüssigem Zustand und das Mattätzen mittelst aus Flussspath durch H_2SO_4 entwickeltem gasförmigem HFl; auch NH_4Fl verwendet man. Die vermittelst Alkalifluoriden hergestellten Aetzbäder führen den Namen Aetztinten (W. J. 1883. 605). Die Flächen, welche nicht geätzt werden sollen, werden mit einer dünnen Wachsschicht belegt.

Vielfach werden die Sandstrahlgebläse, zuerst auf Vorschlag von Tilghmann (D. 1893. 289. 301), unter Anwendung von Kautschukschablonen zum Aetzen verwendet. Die Abbildung Fig. 169 *a* zeigt einen mit verd. Luft arbeitenden Tilghmann'schen Mattirapparat neuerer Konstruktion. Derselbe besteht aus einem grossen, nach unten sich verjüngenden, trichterförmigen Blechbehälter, der in einem Rohre endigt, welches sich unter dem Arbeitstisch hinzieht und in seinem wagerechten Theile eine Schnecke enthält, die durch die im Hintergrunde sichtbare Antriebsvorrichtung in langsame Bewegung gesetzt wird. Der Blechbehälter wird bis wenig über den konischen Theil mit feinem Sand angefüllt, der von der Schnecke unter die ganze Breite des Operationstisches gebracht wird. Zwei weitere Rohre, die im Innern des grossen Behälters bis über die Sandlinie hinaufreichen, sind ebenfalls unter dem Tisch weiter geführt.

Der Operationstisch hat in seiner ganzen Breite einen auf beiden Seiten mit Gummiwalzen und Druckrollen versehenen Schlitz, in welchen auch die beiden zuletzt genannten Rohre durch eine seitliche Oeffnung münden. Die zu bearbeitende Glasplatte wird nun unter die Walzen und durch diese über den Schlitz geführt, sie legt sich dabei auch auf zwei leicht federnde Flächen, um so die Verbindung mit der

Aussenluft abzuschliessen, die dann nur noch mit den gedachten Rohren bestehen bleibt.

In das mit der Schnecke versehene Rohr des Sandzuführungskanales münden eiserne Röhrchen, durch die die äussere Luft eindringt und an dieser Stelle mit grosser Lebhaftigkeit den Sand gegen das Glas wirft. Das Verbreiten von Staub im Arbeitsraume wird bei dieser Vorrichtung durch Anwendung von verd. Luft vermieden.

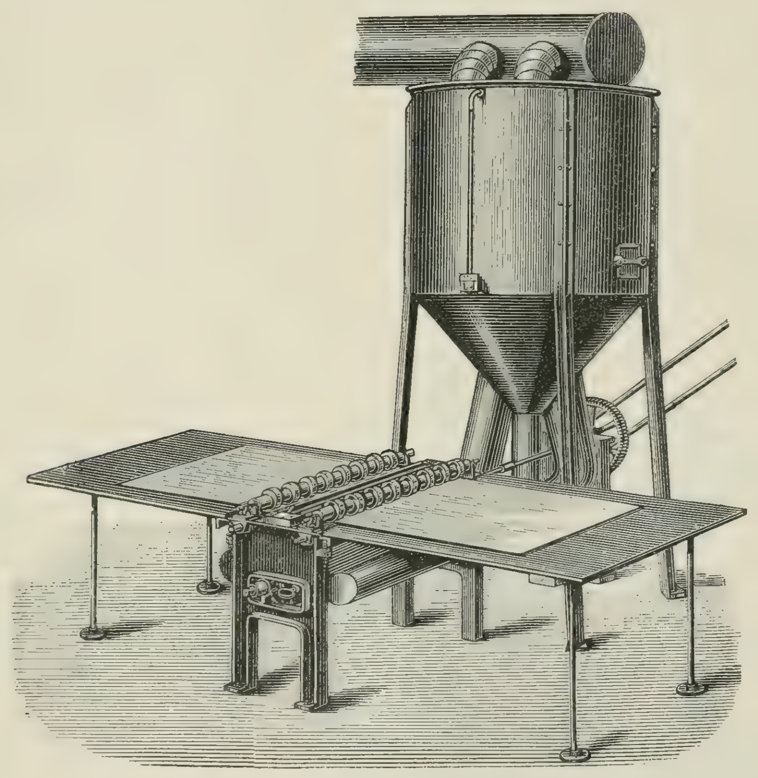


Fig. 169 *a*. Tilghmann's Mattirapparat.

Die Abbildung Fig. 169 *b* zeigt eine verbesserte Tilghmann'sche Sandblasmaschine für Beleuchtungskörper. Bisher wurde daran gezweifelt, dass sich das Sandstrahlverfahren mit nassem, feinem Sand und direktem Dampf würde ausführen lassen, da die Gefahr nahe lag, dass die dem Sandstrahl ausgesetzten Glaskörper in Berührung mit dem heissen Dampfe springen würden. Durch Versuche ist indessen festgestellt worden, dass die Gefahr des Springens nur gering, ja bei gleichwandigen Beleuchtungsgegenständen ganz ausgeschlossen ist. Diese Erfahrung ermöglichte es nun, nassen feinen Sand mit Hülfe eines Dampfstrahles gegen die Glasgegenstände zu schleudern und auf diese Weise Mattirungen von besonderer Feinheit zu erzielen.

Ganz feiner Sand, wie solcher bei den Glasschleifereien als unbrauchbar abfällt, wird mit heissem Wasser zu einer breiigen Flüssigkeit in dem unteren, trichterförmigen Bassin E angerührt, durch das Pump-

werk C wird dieselbe in den oberen Behälter D gehoben und fliesst durch einen Gummischlauch nach dem Dampfrohr A, wird von dem ausströmenden Dampf mitgerissen und gegen den im Innern des Kessels befindlichen Glaskörper geschleudert; durch eine Welle mit Kugelgelenken wird dem Glaskörper eine doppelte Bewegung gegeben, so dass alle Punkte desselben mit dem Sandstrahl in Berührung kommen. Das Schleifmaterial läuft durch den unter dem Apparat befindlichen Kanal nach dem trichterförmigen Behälter zurück, um von Neuem verwendet zu werden. Durch das weite Blechrohr *B* wird der Dampf abgeleitet. Schliesslich ist noch der Ausrücker *G* zu erwähnen, der zugleich mit dem Antriebe des Winkelrades auch die Stange *F* bewegt und dadurch den Sandzulauf herstellt.

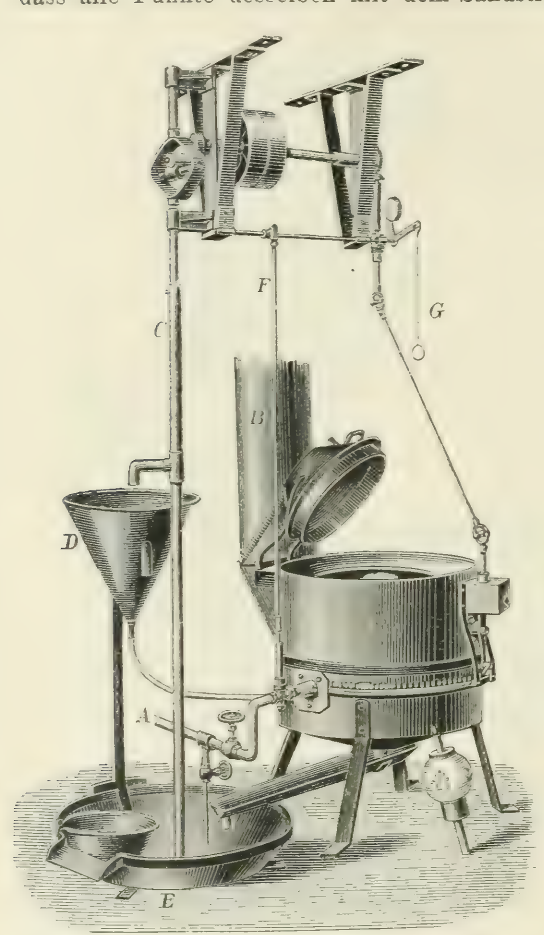


Fig. 169 *b*. Tilghmann's Sandblasmaschine für Beleuchtungskörper.

Das nasse Verfahren schliesst selbstverständlich jeden Staub aus, man erhält durch Anwendung eines sehr feinen Schleifsandes eine ausserordentlich zarte Mattirung und es soll auch die Schablonenarbeit mit Hülfe dieses Apparates reiner und schärfer ausfallen als bei Anwendung des gewöhnlichen Sandstrahlgebläses.

Glasmalerei. Die ältesten Glasgemälde (Tscheuschner l. c. 1885. 508) waren mosaikartig aus verschiedenfarbigem buntem Glas zusammengesetzte Bilder, deren Farbentöne durch theilweises Wegschleifen der überfangenen Schicht nüancirt waren, Kunstwerke also, die als Gemälde im eigentlichen Sinne noch nicht anzusprechen waren. Die eigentliche Glasmalerei, d. h. das Malen mit farbigen Glasflüssen auf dem Glase und Einbrennen der Farben, ist wahrscheinlich eine deutsche Erfindung. In Deutschland wurde im Mittelalter diese Kunst zu hoher Blüthe entfaltet, und von hier aus breitete sie sich über die angrenzenden Länder aus. Die Klosterkirche in Tegernsee hatte bereits im 10. Jahrh. bemalte Fenster aufzuweisen. Die höchste Stufe der Vollendung erreichte die Glasmalerei im 15. und 16. Jahrh.; im 17. Jahrh., als man

dahin strebte, allzu viel Farben zum Nachtheil ihrer Schönheit und Dauerhaftigkeit auf einer Tafel zu vereinigen und ausserdem noch den Ton der Oelgemälde nachzuahmen suchte, ging die Kunst der Glasmalerei mehr und mehr zurück. Erst zu Anfang dieses Jahrhunderts wurde sie durch Michael Sigismund Frank aus Bayern zu neuem Leben erweckt. Das Wesen der Glasmalerei besteht darin, durchscheinende Farben durch Einschmelzen auf Glas zu übertragen. Die Wirkung der Glasmalerei ist also auf durchfallendes Licht berechnet, und darin beruht ihr wesentlicher Unterschied gegen die Effekte anderer Malweisen. Die Farben werden zum grossen Theil nicht auf weissem Glase eingebrannt, sondern auf Ueberfanggläsern, auf denen sie eigentlich nur die Schattirung hervorbringen.

Die in der Glasmalerei verwendeten Farben sind in Blei-Borsäuresilikaten aufgelöste Metalloxyde; diese werden mittelst Terpentin mit dem Fluss angerieben (ähnlich den Porzellanfarben) und in Muffeln bei einer T. eingebrannt, bei welcher das Glas noch nicht in Fluss kommt. Die hierzu verwendeten Farben sind den in der Porzellanfabrikation verwendeten Schmelzfarben (vergl. diese) durchaus ähnlich, nur noch leichter schmelzbar eingestellt (vergl. Ausführliches über Glasfarben von E. Adam, Sprechsaal 1890. 23. 869 ff.). Man unterscheidet sogen. Weichfarben, mit denen man die Rückseite der Glastafeln bemalt, von den Mattfarben und Hartfarben, welche zum Schattiren der vorderen Seite des Gemäldes dienen. Die zum Einbrennen der Farben erforderliche T. ist dunkle Rothglut. Dabei werden die Glastafeln mit der nicht bemalten Seite auf Kalkpulver gelegt; nach 5 bis 6 Stdn. ist der Brand (je nach der Grösse der Platten und Muffeln) beendet und die Muffel wird mit Chamottemörtel verschmiert und abgekühlt.

Ein besonderer Zweig der Glasmalerei ist das sogen. Musselinglas; dasselbe wird hergestellt entweder durch Auffritten einer dünnen Lage von opakem, weissem, mattem Bleiglas oder durch Ueberziehen und Bemalen mit einer dünnen Emailleschicht. Seit 1871 stellt Tilghmann das Musselinglas mittelst Sandstrahlgebläses her.

e) Besondere Glaserzeugnisse.

α) Die Glasperlen. Die einfachste Herstellungsweise der Perlen ist die, dass man farbige hohle Glasröhren in kleine Abschnitte zerschneidet und diese in einer Trommel, die mit Kreide, schwerschmelzbarem feinem Sand und Kohle gefüllt ist, unter Erhitzen bis fast zum beginnenden Schmelzen umlaufen lässt. Das Kreide- und Kohlenpulver und der feine Sand setzen sich in die Höhlungen der Perlen hinein und verhindern das Aneinanderhaften derselben beim Erweichen. Durch die reibende Bewegung in der Trommel runden sich die Kanten der Stäbchen ab und nehmen in Folge dessen die kugelförmige Gestalt von Perlen an. Nach dem Erkalten werden die Perlen gewaschen, getrocknet und polirt; letzteres geschieht durch Schütteln in einem mit Weizenkleie gefüllten Beutel. Diese Perlen nennt man geschmolzene Perlen.

Die geblasenen Perlen werden aus dünnen Glasröhren hergestellt. Der Arbeiter nimmt zwei Röhren, erhitzt jede an einem der Enden, bis dieses sich schliesst, und bläst an einer Röhre eine kleine Kugel an. Das Ausbrechen der Oeffnungen geschieht abwechselnd mit

den Röhren selbst; zu diesem Zweck schmilzt man die zweite Röhre an die bereits geformte Perle an, lässt erkalten, bricht das angeschmolzene Röhrchen ab und rundet das entstandene Loch mit der Spitzflamme. Die Innenseite der Perlen wird mit der aus den Schuppen der Weissfische hergestellten matten Perlenessenz überzogen, wodurch sie Aehnlichkeit mit den natürlichen Perlen erhalten. Um sie widerstandsfähiger zu machen, werden sie nach dem Trocknen der Essenz mit Wachs ausgegossen. — Die Fabrikation der Glasperlen blüht besonders im Gablonzer Bezirk in Böhmen und bei Venedig auf der Insel Murano.

β) Filigran- und Millefiori-Glas. Die Filigran-, Faden- oder Spitzen- (Petinet-) Gläser sind Erzeugnisse mit netzartig in einander verwobenen Fadenmustern von weissem oder gefärbtem undurchsichtigem Glase. Schon den Alten war diese Technik bekannt, später wurde sie von den Venetianern mit grosser Geschicklichkeit geübt und weiter ausgebildet. Die Herstellung dieser Gläser gründet sich darauf, dass man einen hohlen, aus einzelnen Glasstäben von weissem oder gefärbtem Glase gebildeten Cylinder zu grosser Feinheit auszieht und durch Drehen spiralförmige Windungen erzeugt. Dabei behalten die Glasstäbe, gleichviel, ob sie eckig oder rund sind, auch als feinste Fäden ihre ursprüngliche Gestalt. Die Geschicklichkeit der Arbeiter kann auf diese Weise in den mannigfachsten Kombinationen durch mehrfaches Uebereinanderlegen derartiger in entgegengesetzten Richtungen gedrehter Spiralen die reizvollsten Muster erzielen. In ähnlicher Weise erhält man auch die Millefiori- oder Tausendblumen-Gläser. Mehrere verschiedenfarbige Glasstäbe werden um einen Mittelstab gelegt, mit diesem vereinigt und mit der Zange zu Stäben von verschiedenartigstem Querschnitt (dreieckig, viereckig, sechseckig u. s. w.) verarbeitet. Durch Ausziehen und Drehen dieser Stäbe erhält man die Grundformen der Mosaiken. Man zerschneidet nun diese Stäbe, die man Elemente nennt, in kurze Stückchen, legt sie zu einem Muster auf einer Thonplatte zusammen und wärmt das Ganze an, dann walzt man mit einem an der Pfeife geblasenen Glaskölbchen darüber hin, so dass die Scheibchen an dem Kölbchen hängen bleiben, und nun überfängt man das Ganze nochmals mit farblosem Glase. Das Muster ist mithin in farblosem Glase eingebettet: man giebt dem Ganzen auf dem Wellholze eine halbkugelartige oder cylindrische Gestalt und sprengt den Gegenstand ab. Durch Schleifen wird die äussere Gestaltung gegeben. Auf diese Weise bildet man z. B. die böhmischen Schwertsteine. Man hat auch Glasgefässe, in deren Masse derartige Abschnitte von Millefioristäben eingedrückt sind, die dann nach dem Ueberfangen mit farblosem Glase geblasen, später geschliffen werden und die reizendsten Muster, wie Sternchen, Bouquets u. dergl. aufweisen.

Die Inkrustationsarbeiten, von einem böhmischen Glasbläser erfunden, zeigen aus Thon gebrannte Figuren (Köpfchen u. dergl.) in der Glasmasse eingeschlossen. Man erwärmt die betreffende Figur, schiebt sie in einen geblasenen Cylinder, drückt diesen zusammen und überfängt das Ganze in der erforderlichen Weise mit einer stärkeren Glasschicht. Durch Schneiden und Schleifen stellt man die äussere Form her. Der Silberglanz, welchen die eingeschlossene Figur zeigt, rührt von einer sie umgebenden dünnen Luftschicht her.

γ) Retikulirte Gläser zeigen ein netzförmiges, gleichmaschiges Gewebe weisser undurchsichtiger Fäden mit in die Maschen ein-

geschlossenen Luftbläschen. Diese Kunst ist venetianischen Ursprungs (Tscheuschner l. c. 1885. 378), ging dann wieder verloren und ist erst in neuerer Zeit durch die Bemühungen Pohl's (Josefinenhütte) und Bontemps' (Choisy-le-Roi) wieder aufgefunden.

δ) Eisglas oder craquelirtes Glas stellt man her, indem man die glühende, an der Pfeife herausgenommene Glasmasse in Wasser taucht und die dadurch entstehenden Zerklüftungen an der Arbeitsöffnung weiter aufbläst. Dabei runden sich die Sprünge ab und verglasen wieder zu einem zusammenhängenden Ganzen. Fowcheux d'Humy packt die dünnwandigen Hohlkörper in eine nasse Form, steckt ein neugeblasenes Kölbchen, das als Grundform für den zu blasenden Gegenstand dient, in diese hinein und verarbeitet das Ganze durch Anwärmen weiter. Bei dieser Fabrikationsweise wird das gefährliche Umherschleudern von Glassplittern vermieden.

ε) Atlasglas. Wenn man farbiges Glas in geriefte, mit Streifen und Verzierungen versehene Formen ausbläst und dann mit farblosem Glas überfängt, so legt sich der Ueberfang auf den glatten Flächen an, füllt aber die Vertiefungen nicht aus; diese erscheinen als Hohlräume und geben dem an der äusseren Fläche matt geätzten Glase ein eigenartiges, atlasähnliches Aussehen.

ζ) Marmorirtes Glas (Sprechsaal 1890. 23. 79) stellt man her, indem man mehrere farbige Schmelzen zu sogen. Schuppen zerkleinert und dieselben sortirt und auf dem Marbelstein ausbreitet. Der Glasmacher rollt darauf an der Pfeife ein grösseres Klümpchen farbloser Masse darüber hin, wobei sich die Schuppen an das zähflüssige Glas setzen. Ueber diesen Glasposten nimmt der Arbeiter noch eine dünne Schicht farblosen Glases und bildet aus der ganzen Masse einen Trichter zum Ueberfang. In diesen wird von einem Gehülfen eine grössere Menge opakweissen oder opakgefärbten Glases, welches den Grundfarbenton darstellen soll, eingeblasen und nun das Ganze gemeinsam verarbeitet, wie vorhin beim Einsteckverfahren erläutert worden. Marmorirtes Glas wird auch als Achatglas bezeichnet.

Schwarz (Verhandl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. 1887) theilt in seinen Glasstudien die Zusammensetzung einer Reihe von venetianischen Mosaikgläsern mit; die von ihm untersuchten Buntgläser hatten folgende prozentische Zusammensetzung:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

η) Schmelzglas und Emailliren. Unter Schmelzglas oder Email versteht man solche Gläser, welche sich zum Ueberziehen von Metallen eignen. Da sich das letztere beim Aufschmelzen des Glases nicht oxydiren darf, so muss das Glas einen sehr niedrigen Schmelzpunkt haben. Diese Eigenschaft, leicht zu schmelzen, hat den Gläsern den Namen gegeben.

Hinsichtlich ihrer Verwendung unterscheidet man 1. Schmelzgläser, welche nur zur Verzierung der Metalle dienen und 2. solche, welche das Metall vor äusseren Einwirkungen schützen sollen.

Tscheuschner (Handbuch der Glasfabrikation 1885. 599) theilt die erste Gruppe in verschiedene Unterabtheilungon ein, je nachdem:

a) die Emails ähnlich der Glasmosaik der Kirchenfenster durch metallene Einfassungen der einzelnen Farben getheilt sind (émail cloisonné),

Venetianische Mosaikgläser.

	Chromgelb	Grau	Karmin	Zinnober	Blau	Purpur	Orange	Blau	Violett	Purpur	Karminschwarz
SiO_2 . .	51,74	48,80	46,95	52,68	62,48	58,00	29,20	57,20	52,08	52,40	52,20
Sb_2O_5 .	7,91	13,47	1,42	—	—	5,47	4,00	3,55	3,15	5,26	5,89
As_2O_5 .	—	—	9,96	7,84	—	2,33	1,95	0,66	4,29	2,35	0,56
PbO . .	19,94	9,99	18,98	16,52	9,86	6,74	56,45	5,95	9,53	4,04	5,37
Cu_2O . .	—	—	—	—	—	—	—	2,25	0,22	—	—
CuO . .	—	—	—	—	—	—	—	(2,51)	—	0,10	0,31
CoO . .	—	—	—	—	0,20	—	—	0,51	0,09	0,15	0,36
FeO . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3 .	0,70	0,70	0,63	0,30	1,49	0,60	2,02	0,90	0,76	1,60	1,55
MnO . .	0,42	—	—	—	—	—	—	4,49	—	—	—
Mn_2O_3 .	—	—	0,15	0,15	—	Spur	2,91	(5,02)	5,28	11,50	11,45
CaO . .	4,42	11,85	3,80	4,50	2,99	5,20	1,50	7,64	4,97	7,61	7,30
MgO . .	0,91	1,45	1,40	0,81	—	0,38	0,36	1,12	0,86	0,86	1,98
K_2O . .	2,26	—	9,99	10,15	7,85	9,96	1,41	5,26	9,59	1,41	4,90
Na_2O . .	12,83	13,12	5,43	4,69	13,75	9,29	—	9,39	8,57	11,89	8,54
Au . .	—	—	Spur	—	—	0,10	—	—	—	—	—
B_2O_3 und Verlust .	—	—	1,29	2,40	—	1,93	—	—	—	—	—
Summa .	101,13	100,52	100,00	100,00	98,82	100,00	90,90	98,92	99,39	99,17	100,41

b) das Schmelzglas einfarbig oder bunt die erhabenen Flächen eines Reliefs überzieht und der vertiefte Grund das Metall erkennen lässt,

c) das Schmelzglas das Metall vollkommen deckt und mit Emailfarben in Miniaturmalerei versehen ist.

Die Technik des Emaillirens wird dadurch, dass die Metalle sowohl durch die zum Aufschmelzen erforderliche Hitze, als auch durch die Bestandtheile des Glasflusses selbst — die ihm zugesetzte Mennige kann das Metall durch theilweise Abgabe seines Sauerstoffs oxydiren — verändert werden, erschwert. Am leichtesten lässt sich Gold emailliren. Ist dasselbe stark mit Kupfer legirt, so beizt man es vor dem Auftragen des Schmelzglases mit einer Flüssigkeit, welche aus der obersten Schicht des zu belegenden Gegenstandes das Kupfer auszieht. Eine passende Beize stellt man her durch Auflösen von 40 Thln. Salpeter, 25 Thln. Alaun und 35 Thln. Seesalz in möglichst wenig Wasser. Um auf Silber und Kupfer durchsichtige Emails zu verwenden, muss man dieselben entweder vergolden oder, nachdem man sie mit Glasfluss bestrichen, ein Goldplättchen auf die zu emaillirende Fläche legen und dieses dem Gegenstande aufbrennen. Die zwischenliegende Schicht des Schmelzglases verhindert die Bildung einer Legirung des Goldes mit dem unterliegenden Metall, wodurch die Fläche wieder oxydationsfähiger werden würde. Es ist diese Technik dem Vergolden daher vorzuziehen.

Das Emailliren von guss- oder schmiedeeisernen Gebrauchsgegenständen geschieht in ausgedehntestem Maasse. Dieselben werden, nachdem sie abgebürstet sind, in verdünnte Schwefelsäure getaucht und durch nochmaliges Bürsten vom Rost befreit, dann schnell getrocknet und mit Gummi überzogen. Bevor letzteres getrocknet ist, wird das fein geriebene trockene Schmelzglas auf die zu emaillirende Fläche aufgesiebt.

Was die Zusammensetzung der zum Emailliren geeigneten Glasflüsse anlangt, so kann man beim Aufschmelzen der Flüsse auf Gold bleihaltige Sätze verwenden, weil das Bleioxyd oder die Mennige sich hierbei auf Kosten des Goldes nicht reduzirt, während man zum Emailliren von Eisen bleifreie Schmelzen, welche durch Einführung von Borsäure leichtflüssig gestellt sind, vorzieht. Undurchsichtige Emails werden durch Zusatz von Zinnoxyd, phosphorsaurem Kalk (Knochenasche), Antimonoxyd oder Arsenik hergestellt; von Zinnoxyd muss man dem durchsichtigen Schmelzglase etwa 10 % zusetzen. Je feiner dasselbe vertheilt ist, desto energischer wirkt es; man erreicht dies am leichtesten, indem man es nicht als solches zusetzt, sondern dadurch, dass man durch Rösten einer Legirung aus 1 Thl. granulirtem Zinn und 2 bis 5 Thln. granulirtem Blei eine sogen. Zinnasche (Aescher) herstellt und von dieser nur die feinsten, durch Abschlämmen erhaltenen Theile verwendet. Farbige Emails werden durch Zusatz geeigneter Metallverbindungen erhalten. Da es sehr schwer ist, Schmelzgläser herzustellen, welche dieselbe Ausdehnung und Zusammenziehung haben wie das Metall, auf welchem sie aufgeschmolzen sind, so werden die Emails leicht haarrissig. Man hilft diesem Uebelstande dadurch etwas ab, dass man dem Metall erst ein nicht ganz glatt schmelzendes Grundemail aufbrennt, welches den Bewegungen des Metalls leichter folgt, und auf dieses das eigentliche glattschmelzende Email aufbrennt.

Petrik (Monit. céram. 1891. **21.** 199 und W. J. **1891.** 300) hat das Verhalten von Schmelzgläsern gegenüber dem Eisen hinsichtlich ihrer Ausdehnung und Zusammenziehung an einer Reihe von Schmelzsätzen beobachtet. Die Zusammensetzung derselben ist folgende:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
PbO	30,8	15,4	32,4	—	—	—	—	—	—
Na_2O	18,5	18,5	6,0	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
SiO_2	47,1	47,1	58,1	63,3	36,7	52,1	36,7	36,7	52,5
B_2O_3	3,6	3,6	3,4	7,8	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
SnO_2	—	15,4	—	—	30,8	15,4	—	15,4	7,7
CaO	—	—	—	10,4	—	—	—	—	—
Knochenasche	—	—	—	—	—	—	30,8	15,4	7,7

Wenn das Email vom Eisen abspringt oder die dünnen Bleche sich gegen die nicht emaillirte Seite krümmen, d. h. wenn die Ausdehnung des Glases beim Erwärmen und demnach die Zusammenziehung beim Abkühlen desselben geringer ist als die des Eisens (⌒), so kann dieser Fehler des Schmelzglases beseitigt werden:

1. durch Vermehrung der SiO_2 bei gleichzeitiger Beibehaltung des Verhältnisses der übrigen Stoffe; das Glas wird schwerflüssiger.
2. Durch theilweisen Ersatz der B_2O_3 durch SiO_2; das Glas wird schwerflüssiger.
3. In bleihaltigen Gläsern durch theilweisen Ersatz des PbO durch Alkalien oder Oxyde der Erdmetalle; in bleifreien Gläsern

durch Erhöhung des Alkali- und Erdmetallgehalts auf Kosten der SiO_2.

4. Durch theilweisen Ersatz der Erdmetalloxyde durch Alkalien; das Glas wird leichter flüssig.
5. Durch theilweisen Ersatz der B_2O_3 durch Alkalien; beide Stoffe machen das Glas leichtflüssig.
6. Durch theilweisen Ersatz des Zinnoxydes durch Knochenasche. Die Menge des dem Glase zugesetzten Zinnoxydes und der Knochenasche dürfte übrigens am wenigsten geändert werden, da je nach der Qualität des herzustellenden Emails ein bestimmter Gehalt derselben nothwendig ist.

Wenn das Schmelzglas haarrissig wird und die dünnen Bleche sich gegen die emaillirte Fläche krümmen, d. h. wenn die Ausdehnung des Glases und somit auch die Zusammenziehung desselben grösser ist als die des Eisens (◡), so sind die Schmelzen in umgekehrter Weise abzuändern.

Eigenschaften. Das Glas (nach Einigen von glacies — Eis abgeleitet) verdankt seinen Namen wahrscheinlich dem altsächsischen glisnian — gleissen. Andere sehen das Wort glessum, wie die Gallier den Bernstein nannten, als Ursprung der Bezeichnung Glas an. Es ist ein durch Schmelzen bis zu beginnender Weissglut erzeugtes, beim Abkühlen vom zähflüssigen in den starren und amorphen Zustand übergegangenes Gemenge von Verbindungen der SiO_2 mit meist zwei oder mehr Basen, deren eine nur ausnahmsweise kein Alkali (Kali oder Natron) ist. Das Glas ist in den meisten Fällen durchsichtig und in H_2O unlösl. Bei einigen Gläsern ist ein Theil der SiO_2 (z. B. bei den optischen) durch B_2O_3 ersetzt, in anderen Fällen durch P_2O_5 oder Fl; im Allgemeinen sind die Gläser Alkali-Kalk- oder Alkali-Bleioxyd-Silikate mit einem wechselnden Thonerdegehalt. Im Wasserglas ist nur kieselsaures Alkali enthalten; es ist ein in H_2O lösl. Erzeugniss, eine Eigenschaft, welcher es seinen Namen und seine Verwendung verdankt. Die gefärbten Gläser enthalten regulinische Metalle und Oxyde der Schwermetalle in dem Glasfluss gelöst.

Abgesehen vom Wasserglas sind alle Glassorten bis zu einem gewissen Grade gegen die Witterung und die Einflüsse von Säuren und Alkalien unempfindlich. Der Bruch des Glases ist muschelig. Mit dem Aufhören seiner amorphen Beschaffenheit verliert es seinen Charakter. Unter gewissen Umständen (z. B. bei hohem Kalkgehalt) scheiden die Gläser bei lange anhaltendem oder öfter wiederholtem Erhitzen bis zu einer ihrem S. nahe gelegenen T. während des Erkaltens krystallinische Verbindungen aus, d. h. das Glas entglast. Hierauf beruht die Erzeugung des Réaumur'schen Porzellans (Réaumur 1717). Auch die Natrongläser neigen zum Entglasen. Kieselsaures Natron von der Zusammensetzung $2Na_2O \cdot 9SiO_2$ entglast ohne Umstände: ein Zuschlag von Thonerde wirkt diesem Uebelstande entgegen (Weber, Ueber den Einfluss der Thonerde auf die Schmelzbarkeit des Glases. Aus den Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiss. 1887).

Von grosser Bedeutung für die Güte des Glases ist seine chemische Zusammensetzung; obwohl im chemischen Sinne nicht homogen, ist ein gutes Glas physikalisch durch und durch gleichartig und frei von Schlieren und Knötchen. Die Blei-, Wismuth- und Thalliumsilikate sind leichtflüssig und von grossem Lichtbrechungsvermögen; die Kalk-, Baryt- und Zinkgläser dagegen hart, während die Silikate der Alkalimetalle neben der Leichtflüssigkeit auch die Eigenschaft der Weichheit besitzen.

Spezifisches Gewicht. Die Zusammensetzung des Glases ist für sein SG. ausschlaggebend. Das Alkaliglas mit SG. 2,36 bis 2,38 ist am leichtesten (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. **1885**. 67), es folgt das Thonerdekalkglas, das Bleiglas und endlich das Thalliumglas mit SG. 5,62. Nicht ohne Einfluss auf das SG. ist die Art der Kühlung der Gläser. Bei der langsamen Kühlung des Glases bleibt gegenüber der schnellen Kühlung die Oberfläche des Glases verhältnissmässig lange weich, dieselbe kann der bei der Abkühlung stattfindenden Zusammenziehung folgen, während die bei schneller Kühlung schnell starr ge-

wordene Oberfläche nicht nachgibt. Da das Volumen letzterer Gläser somit grösser ist als dasjenige der langsam gekühlten, so ist ihr SG. niedriger.

Lichtbrechungsvermögen. Die schweren Blei-, Wismuth- und Thalliumgläser sind am stärksten lichtbrechend, erreichen aber nicht das Lichtbrechungsvermögen des Diamanten. Auf den luftleeren Raum als Einheit bezogen, ist der Brechungsexponent des Diamanten 2,506, derjenige des Flintglases von Fraunhofer (SG. 3,77) 1,639, derjenige des schwersten Bleisilikatglases von Schott (Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. **1892.** 161) mit 82 PbO, 20 SiO_2 und 0,1 As_2O_5 = 1,962, und der des Lamy'schen Thalliumglases (SG. 5,62) 1,71 bis 1,96. Das Licht wird beim Durchgang durch Gläser von verschiedener Beschaffenheit in verschieden hohem Grade absorbirt; so beträgt der Lichtverlust nach Storer (Tscheuschner, Hdb. d. Glasfabr. **1885.** 67) bei:

Deutschem Flintglas . .	4,27 %	Grünem Fensterglas . .	81,97 %
Dickem engl. Spiegelglas	6,15	Purpurnem „ . .	85,11
Krystallglas	8,61	Röthlichem „ . .	89,62
Deutschem Fensterglas .	13,00	Transparentem Porzellan	97,68
Deutschem mattem Glas .	62,34		

Durchlässigkeit für Wärmestrahlen. Nach Untersuchungen von Zsigmondy (D. 1893. **287.** 17 ff.) besitzen die Eisenoxydgläser die Eigenschaft, die Wärmestrahlen in hohem Grade zu absorbiren; der Gehalt der Gläser an Thonerde ist dagegen in dieser Hinsicht wirkungslos. Die Ergebnisse der mit dem Bolometer bezw. mit der Thermosäule ausgeführten Beobachtungen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Benennung des Glases	Dicke der Gläser in mm	Durchgelassene Wärme in Proz. der totalen Strahlung	
		Schmetterlings-Brenner	Argand-Brenner
Spiegelglas	7,52	42,2	62,5
Dunkelrothes Kupferlasurglas . . .	2,10	41,7	51,5
Gelbes Eisenoxyd-Manganglas . . .	1,75	38,0	53,5
Blaues Kobaltglas	2,00	28,2	—
Dunkelgrünes Chromglas	3,00	14,0	30,0
Thonerdeglas Nr. 21 mit 8,4 % Al_2O_3 .	7,65	—	20,2
Eisenoxydulglas A	2,30	—	13,6
„ B	2,20	0,4	9,2
„ A	8,30	0,0	0,72
„ B	8,50	0,0	0,0
„ C	8,50	0,0	0,0

Die Gläser A, B und C sind also in dickerer Schicht für dunkle Wärmestrahlen überhaupt undurchlässig. Zwei weitere Thonerdegläser mit 12 bezw. 17 % Al_2O_3 und von 8 bezw. 7,6 mm Dicke hatten für die Strahlen des Argandbrenners eine Wärmedurchlässigkeit von 62 bezw. 58,9 % der totalen Strahlung.

Ueber die spezifische Wärme verschieden zusammengesetzter Gläser liegen neuerdings Untersuchungen von A. Winkelmann vor, die derselbe mit Gläsern aus dem glastechnischen Laboratorium zu Jena ausführte; die angewendete Methode war diejenige von Regnault. Nach den Untersuchungsresultaten schwanken die spez. Wärmen der Gläser zwischen 0,2318 und 0,0817, und zwar haben, wie vorauszusehen, diejenigen Gläser, deren Bestandtheile das geringere AG. haben, die grössere spez. Wärme und umgekehrt; die beobachteten spez. Wärmen stimmen mit den berechneten mit einer Genauigkeit von ca. 1 % überein. Das SG. wächst im Allgemeinen mit der Abnahme der spez. Wärme; wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, besteht ein einfacher Zusammenhang der spez. Wärme und der thermischen Leitungsfähigkeit (Beobachtungen von Paalhorn, A. Ch. 1893. N. F. **94.** 401) nicht:

Nr.	Chemische Zusammensetzung der Gläser								
	SiO_2	B_2O_3	PbO	Al_2O_3	As_2O_5	BaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
18	22,0	—	78,0	—	—	—	—	—	—
9	—	3,0	—	10,0	0,5	—	—	12,0	70,5
17	45,22	46,0	—	—	0,2	—	1,0	7,5	—
2	—	69,1	—	18,0	0,2	4,7	8,0	—	—
5	71,0	14,1	—	5,0	—	—	10,0	—	—

Nr.	Thermische Leitfähigkeit		Spezifische Wärme c	Spezifisches Gewicht s	Produkt c . s
	bezogen auf $\frac{cm}{g . s}$	relativ			
18	0,00108	1,00	0,0817	5,83	0,47
9	0,00141	1,30	0,1901	2,58	0,49
17	0.00143	1,32	0,1272	3,57	0,45
2	0,00144	1,33	0,2182	2,24	0,49
5	0,00227	2,09	0,2038	2,37	0.48

Ausdehnung. Ueber den Einfluss der einzelnen Metalloxyde auf die Ausdehnung der Gläser macht O. Schott (l. c. **1892**. 161) an der Hand systematischer Untersuchungen einer grossen Anzahl von Glassorten, deren Zusammensetzung er gleichzeitig mittheilt, sehr werthvolle Mittheilungen. Von hervorragendem Einfluss auf die Ausdehnungskoeffizienten der Gläser sind die Alkalien, durch deren Vermehrung im Glassatz der Ausdehnungskoeffizient derselben derartig gesteigert werden kann, dass er denjenigen von Ni und Fe beinahe gleichkommt. Dabei bewegt sich die Ausdehnung der Gläser durch gleiche T.-Erhöhungen zuweilen zwischen weit aus einander liegenden Grenzwerthen; so z. B. übersteigt der Ausdehnungskoeffizient des Glases 35 denjenigen des Glases 1 um das Dreifache:

	Ausdehnungskoeffizient
Glas Nr. 1: Alkalifreies Zinkborat mit 59 ZnO und 41 B_2O_3 . . .	0,00001097
„ „ 35: Thonerdeglas mit 26 KNaO, 12 Al_2O_3, 0,5 ZnO, 57 SiO_2	0,00003369

In den gewöhnlichen Kieselsäuregläsern haben die Basen Kalk, Baryt, Zinkoxyd, Thonerde und Bleioxyd nur untergeordneten Einfluss auf ihre Ausdehnung, wenn der Alkaligehalt keine erheblichen Unterschiede zeigt. Das Glas Nr. 1 (kieselsäure- und alkalifrei) besitzt den kleinsten bislang beobachteten Ausdehnungskoeffizienten. Während die Phosphatgläser in Bezug auf Ausdehnung den Silikatgläsern ziemlich nahe kommen, zeigen die Borate niedrige Ausdehnungskoeffizienten. Ferner bieten die alkalifreien Gläser vom technologischen Standpunkte aus die grösste Beachtung. Man war bislang der Ansicht, dass ein gutes Glas neben Kieselsäure immer eine zwei- oder dreiwerthige und eine einwerthige Base enthalten müsse; die Mittheilungen von Schott belehren uns eines Besseren; das Glas Nr. 2, bestehend aus: 25 BaO, 5 ZnO, 4,5 Al_2O_3, 14 B_2O_3, 0,08 Mn_2O_3, 51,22 SiO_2, 0,2 As_2O_5, ist frei von Alkali, lässt sich an der Pfeife wie an der Lampe gut verarbeiten und weist den äusserst geringen Ausdehnungskoeffizienten 0,00001375 auf. Die Anwesenheit von Alkalisilikaten, welche dem Glase Leichtschmelzbarkeit ertheilt, scheint durch Borate ersetzt werden zu können.

Durch Uebereinanderlegen von zwei Gläsern mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten, von welchen das äussere den geringeren, das innere den grösseren Ausdehnungskoeffizienten hat, ist man in der Lage, ein Glas herzustellen, dessen Volumen von der T. unabhängig ist (Verbundglas).

Chemische Untersuchung. Die chemische Untersuchung der Gläser (Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden **1892**. 632) findet nach der qualitativen Ermittelung der einzelnen Bestandtheile in zwei Operationen statt.

1. Durch Aufschliessen mittelst Alkalikarbonat: Bestimmung der Kieselsäure und der Basen, und 2. durch Zersetzen mittelst HFl und verd. H_2SO_4: Bestimmung der Alkalien. Die Reihenfolge der einzelnen Bestimmungen ist in den meisten Fällen dieselbe wie bei der Analyse der Thone (vergl. diese).

Statistisches und Gewerbliches. Der Verkehr mit Glaswaaren im Deutschen Zollgebiet (Sprechsaal **1889, 1890, 1893**) betrug in Tonnen (= 1000 kg) (E = Einfuhr, A = Ausfuhr) für:

		1887	1888	1889	1890	1891	1892
1. Grünes gew. Hohlglas . . .	E	310	330	338	—	—	—
	A	59 888	61 851	46 668	55 270	57 784	65 152
2. Weisses Hohlglas	E	407	448	479	—	—	—
	A	14 771	16 332	14 119	14 424	17 163	17 553
3. Fenster- und Tafelglas . . .	E	1 935	1 890	6 024	—	—	—
	A	3 789	2 178	1 216	—	—	—
4. Rohes Spiegelglas (ungeschliffen)	E	2 896	2 986	3 040	—	—	—
	A	252	856	868	—	—	—
5. Tafel- und Spiegelglas (geschliffen, nicht belegt)	E	96	78	17	—	—	—
	A	3 696	3 807	3 537	4 657	3 482	3 439
6. Tafel- und Spiegelglas (belegtes, aller Art)	E	251	304	807	—	—	—
	A	2 958	3 125	2 876	3 061	3 315	3 572
7. Gepresstes, geschliffenes, polirtes, abgeriebenes Glas, mit Ausnahme der Uhrgläser	E	447	425	509	—	—	—
	A	3 217	3 293	3 248	—	—	—
8. Farbiges und bemaltes Glas .	E	650	745	835	—	—	—
	A	793	802	1 030	—	—	—

Für die unter 1, 2, 5 und 6 aufgeführten Fabrikate entspricht die Ausfuhr in je 1000 Mk. einem Werth von:

	1887	1888	1889	1890	1891	1892
1. Grünes Hohlglas	10 181	10 571	7 933	9 396	9 823	10 424
2. Weisses Hohlglas	4 136	4 564	3 723	4 327	5 149	4 915
5. Tafel- und Spiegelglas, unbelegt .	8 500	9 141	8 456	11 176	6 964	6 878
6. Tafel- und Spiegelglas, belegt . .	3 845	4 219	3 858	4 132	3 647	3 215

Demnach steht in den Jahren 1887 bis 1889 einer Gesammteinfuhr von:
6292 7206 12 049 t
eine Gesammtausfuhr von:
88 964 92 244 73 562 t
gegenüber. Mit der Zunahme der Einfuhr hat in dem Zeitraum bis 1889 die Zunahme der Ausfuhr nicht Schritt gehalten, im Gegentheil, dieselbe ist bis 1889 erheblich zurückgegangen; von da ab ist sie dem Quantum nach etwas gewachsen, dem Werthe nach nur bei den unter 1 und 5 aufgezählten Fabrikaten. Die Hauptausfuhrländer sind England und die Vereinigten Staaten von Nordamerika; ersteres erhielt 1892 von der Gesammtausfuhr etwa 28 %, letzteres etwa 14 %.

In Oesterreich-Ungarn betrug:

	1886	1887
die Gesammteinfuhr	3120	3318 t
die Gesammtausfuhr	40 525	46 716 t

Am ungünstigsten fällt für die deutsche Industrie der Wettbewerb der Tafelglasfabrikation Belgiens ins Gewicht. Dieses Land ist nicht allein reich an Natur-

schätzen (Sand, Kohle und feuerfestem Thon), welche für die Glasfabrikation in Betracht kommen, sondern es hat neben intelligenten Arbeitern auch ein weitverzweigtes Netz von Eisenbahnen, künstlichen und natürlichen Wasserstrassen. Dazu kommt noch, 1. dass diese sich direkt an den Rhein anschliessen und den vorzüglichen belgischen Fabrikaten der Weg rheinaufwärts und weiterhin elbaufwärts bis ins Herz Deutschlands geöffnet ist, 2. dass in Belgien (Ber. d. Aeltesten d. Kaufmannschaft v. Berlin 1892. 124) in den Nachtschichten junge und daher billigere Arbeiter, in den Tagschichten solche länger, als es in Deutschland erlaubt ist, beschäftigt sind, und 3. dass die ausländischen Werke nicht mit den Kosten der Kranken-, Unfall-, Invaliditäts- etc. Versicherungen belastet sind. So waren trotz des Zolles von 24 Mk. pro 100 kg die Belgier im Stande, den deutschen Hütten mit Erfolg Konkurrenz zu machen.

Die Tafelglaseinfuhr betrug nach Deutschland in Tonnen (= 1000 kg):

	Aus Belgien	Aus anderen Ländern	Insgesammt
1880 . . .	229	515	744
1881 . . .	282	471	753
1882 . . .	373	384	757
1883 . . .	380	383	763
1884 . . .	430	296	726
1885 . . .	646	393	1039
1886 . . .	847	475	1322
1887 . . .	1306	629	1935
1888 . . .	1093	799	1892
1889 . . .	4979	1026	6005

Während in dem zehnjährigen Zeitraum 1880 bis 1889 die Gesammteinfuhr von Tafelglas um 707% gestiegen ist, hat die darin mitinbegriffene Einfuhr aus Belgien um 2077% zugenommen. Da die Gesammtausfuhr Deutschlands an Tafelglas 1889 nur 1216 t betrug, so betrug die deutsche Einfuhr aus Belgien in dem gleichen Jahre 3763 t mehr als die deutsche Gesammtausfuhr.

3. Wasserglas.

Das Wasserglas unterscheidet sich von den im gewöhnlichen Leben als Glas bezeichneten Erzeugnissen äusserlich dadurch, dass es als gallertartige, leimähnliche Flüss. in den Handel kommt. In chemischer Beziehung unterscheidet es sich von dem eigentlichen Glase dadurch, dass die Kieselsäure nur an Alkali und nicht zugleich an alkalische Erden oder Schwermetalle gebunden ist. In Folge dieser Zusammensetzung ist es leicht schmelzbar und in H_2O lösl.; beide Eigenschaften nehmen mit der Zunahme des Kieselsäuregehalts ab.

Geschichtliches. Ein aus Pottasche und Kieselsäure hergestelltes Präparat kannte schon Glauber (1648); da es an feuchten Orten verwitterte und feucht wurde, nannte er es Kieselfeuchtigkeit. Mit der Herstellung dieser Verbindung beschäftigte sich 1818 Fuchs in München, und es gelang ihm 1825, eine sichere Darstellungsmethode für sie aufzufinden. Dies erste von Fuchs hergestellte Wasserglas war ein Kalisilikat mit vorherrschendem Kieselsäuregehalt, jetzt stellt man vorzugsweise Natronwasserglas her; dasselbe hat meistens die Zusammensetzung $Na_2O . 4SiO_2$ bis $Na_2O . 2SiO_2$. Man unterscheidet: 1) Kaliwasserglas, 2) Natronwasserglas, 3) Doppelwasserglas und 4) Fixirungswasserglas.

Darstellung und Eigenschaften. Das Kaliwasserglas erhält man durch Schmelzen von 45 Gew.-Thln. reinem Quarzsand, 30 Gew.-Thln. Pottasche und 25 Gew.-Thln. Kohle in Glashäfen oder im Flammenofen; zur Darstellung des Natronwasserglases nimmt man nach Fuchs auf 45 Gew.-Thle. Quarzpulver 23 Gew.-Thle. calcinirte Soda und 6 Gew.-Thle. Holzkohle. Das Doppelwasserglas schmilzt Fuchs aus 100 Gew.-Thln. Quarzpulver, 28 Gew.-Thln. Pott-

asche, 22 Gew.-Thln. calcinirter Soda und 6 Gew.-Thln. Holzkohle. Das Fixirungswasserglas ist nach Fuchs ein mit Kieselsäure vollkommen ges. Kaliwasserglas, welchem auf 4 bis 5 Vol. etwa 1 Vol. konz. Natron-Kieselfeuchtigkeit zugemischt ist. Letztere erhält man beim Zusammenschmelzen von 60 Gew.-Thln. calcinirter Soda mit 40 Gew.-Thln. Quarzpulver. Der Zusatz von Kohle beim Schmelzen der Gemenge soll die vollständige Austreibung der CO_2 bewirken, wobei dieselbe zugleich zu CO reduzirt wird. Sind in der Schmelze Schwefelalkalien vorhanden, so werden sie durch Kochen mit Glätte entfernt. Am leichtesten schmelzbar ist das Kali-Natronwasserglas. Die Lsgn. des Wasserglases gewinnt man durch Kochen der zerschlagenen und gepulverten Stücke mit H_2O. P. Sievert (W. J. **1890**. 566; D.R.P. Nr. 52570) empfiehlt, die in einem durchbrochenen Behälter hoch aufgeschichteten Wasserglasstücke durch gespannten Dampf zu erweichen und durch zerstäubtes H_2O ununterbrochen unter beständigem Abführen der Lsg. abzuspülen, wobei diese sich bei ihrem Abfluss über die Wasserglasstücke fortschreitend anreichert. Die in den Handel kommenden Lsgn. sind vom Fe-Gehalt meistens grünlich gefärbt und enthalten in 100 Gew.-Thln. bis zu 33 % festes Wasserglas (SG. 1,26 bis 1,3). Mylius und Förster (B. 1889. **22**. 1092; D. 1889. **273**. 82) untersuchten die Einwirkung von H_2O auf Kali- und Natronwasserglas. Natronwasserglas wurde als grobes Pulver mit H_2O von 20° in Berührung gelassen; der in Lsg. gegangene Theil des Glases war an Alkali viel reicher als der Rückstand; nach der Analyse kamen im Wasserglase auf 1 Mol. Na_2O 3,2 Mol. SiO_2; die in Lsg. gegangene Substanz aber enthielt nach 9tägigem Stehen mit H_2O auf 1 Mol. Na_2O nur 0,32 Mol. SiO_2 und nach 3monatlichem Stehen mit H_2O auf 1 Mol. Na_2O 0,55 Mol. SiO_2. Kaliwasserglas ist viel leichter lösl. als Natronwasserglas und die Kieselsäure lässt sich aus letzterem bedeutend leichter abscheiden. Die grosse Verwandtschaft des Kaliwasserglases zum H_2O äussert sich in der bedeutenden Wärmeentwickelung bei geeigneter Berührung. Beim Befeuchten von 50 g Kaliwasserglas mit wenig H_2O von 18° stieg die T. auf 32°. Die Eigenschaft des Kaliwasserglases, durch Aufnahme von H_2O zu einer dickflüss. Lsg. und bei Zusatz von wenig H_2O zu einer Gallerte aufzuquellen, erklärt auch das mörtelartige Erhärten desselben unter H_2O. Die Theilchen des pulverförmigen Glases werden durch das Quellungsprodukt innig verkittet und man erhält in zwei Tagen eine steinharte, glasige Masse, deren H_2O-Gehalt (bis zu 50 %) beim starken Erhitzen unter Aufschäumen entweicht. Diese Erscheinungen treten bei Natronwasserglas in weitaus geringerem Maasse auf.

Man stellt das Wasserglas auch durch Digeriren von amorpher oder gefällter Kieselsäure oder von Infusorienerde mit NaOH her (Kuhlmann). Die Verwendung von Infusorienerde ging von Liebig aus. CO_2 scheidet aus dem Wasserglas Kieselsäure ab.

Anwendung. Das Wasserglas findet in der Technik vielfache Anwendung. Die Herstellung von Kitten und Kunststeinen mittelst Wasserglas ist in dem darüber handelnden Abschnitt besprochen; ausserdem setzt man das Wasserglas vielfach dem Verputz zu und tränkt Sandsteine und andere Bausteine damit, um sie vor der Verwitterung zu schützen, da das Wasserglas mit den alkalischen Erden, die in denselben enthalten sind, sich zu schwerlösl. Doppelsilikaten vereinigt. Ausserdem wird das Wasserglas zum Imprägniren von Holz und brennbaren Stoffen als Schutz gegen Feuer verwendet, es verhindert das Aufflammen der imprägnirten

nirten Gegenstände, aber nicht das Verkohlen derselben. Den Einflüssen von Luft und Feuchtigkeit widerstehen diese Imprägnirungen nicht auf die Dauer, da schon die CO_2 das Wasserglas unter Bildung von Alkalikarbonat zersetzt. In grosser Menge wird das Wasserglas in der Seifensiederei zur Verfälschung der Seife verwendet, namentlich für Schmierseifen. Auch in der Färberei, Zeugdruckerei und Papierfabrikation wird Wasserglas verwendet.

Fuchs führte das Wasserglas zur Befestigung der Farben auf verputzten Wandflächen ein und nannte diese Malweise Stereochromie (στερεός fest, und χρῶμα Farbe), zum Unterschied von der Freskomalerei (al fresco d. h. auf frischem Kalk), die schon seit Alters geübt wurde. Die Technik der Stereochromie besteht darin, dass der mit Sandstein abgeriebene Kalkmörtel-Untergrund (dieses ist nöthig, um den Verputz poröser zu machen) mit Wasserglaslsg. getränkt wird, falls nicht dem Verputzmörtel von vornherein Wasserglas zugesetzt war, dann die alkalibeständigen Mineralfarben mit Wasser aufgetragen und durch Bespritzen mit Fixirungswasserglas befestigt werden. Nach einigen Tagen werden die fixirten Gemälde mit Weingeist abgewaschen, um frei gewordenes Alkali zu entfernen.

Statistisches. Der Verkehr (Ch. Z. 1890 bis 1894) mit Wasserglas betrug im deutschen Zollgebiet in Tonnen (= 1000 kg):

	1889	1890	1891	1892	1893	
Einfuhr . . .	177	174	119	134	137	t
Ausfuhr . . .	3464	3440	4042	3634	4398	t
Dem Werthe nach:						
Einfuhr . . .		14 000	10 000	11 000	11 000	Mk.
Ausfuhr . . .		276 000	323 000	291 000	352 000	Mk.

Der Preis von 100 kg stellte sich 1893 auf 8 Mk.

Hecht.

Thonwaaren.

Der Thon.

Entstehung und Bildungsweise. Alle Schichten der Erdrinde, welche wir als plastische Thone, Schieferthone, Kaoline, Töpferthone, Lehm, Mergel u. s. w. bezeichnen, sind durch Verwitterung thonerdehaltiger Felsmassen entstanden. Die Verwitterung wird theils durch chemische, theils durch mechanische Kräfte bewirkt. Zu den ersteren sind die Oxydation durch den O der Luft, die Einwirkung der CO_2 und die lösende Kraft des Wassers zu zählen, zu den letzteren der Wechsel der T. und die dadurch bedingten Zustände der Atm. Die an der Sonne ausgetrockneten Gesteine saugen die Feuchtigkeit und den Regen ein und werden durch die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren zersprengt. Die gelockerten Felstrümmer stürzen ab, schleifen und zerreiben sich in den sie thalwärts führenden Gebirgsbächen, und nun beginnen in einem gewissen Stadium der Lockerung unter dem Einfluss der im Wasser gelösten CO_2 die in den Gesteinen vorkommenden sonst unlösl. Karbonate und Phosphate sich zu lösen, das H_2O bildet kryst. Salze, Hydrate und Hydrosilikate, welche einmal durch die chemische Bindung von H_2O ein grösseres Vol. annehmen, dann aber auch durch die Krystallisationskraft eine weitere Sprengung der Massen bewirken. Der O verwandelt Sulfide in Sulfate und Alkalien, Kalk, Magnesia, Eisenoxyde und Manganoxydul werden als lösl. Verbindungen ausgewaschen und fortgeführt. Je nach der Art des Ursprungsgesteines und dem mehr oder weniger vollständigen Auswaschen entsteht ein mit den einen oder den anderen Eigenschaften ausgestattetes Endprodukt: ist der Prozess ein vorwiegend mechanischer, so endigt er besonders bei schwer aufschliessbaren Gesteinen mit der Bildung von Mineralstaub, Schluff, und Sand bis zur grösstmöglichen Feinkörnigkeit, während ein anderes Mal unter dem überwiegenden Einfluss chemischer Prozesse jenes wasserhaltige, in seiner reinsten Form Thonsubstanz genannte Thonerdesilikat entsteht. Da der chemische und der mechanische Prozess stets neben einander herlaufen, so werden (Seger, Notizbl. **9.** 107) die durch Zerreibung entstandenen, durch Wasser fortgeführten und an ruhigeren Orten wieder abgelagerten Zersetzungsprodukte alle Stadien der chemischen Einwirkung ohne schroffe Uebergänge und alle Grade der Feinheit des Korns bis zum unendlich kleinen, feinstzerstäubten und durch die Verwitterung in Atome aufgelösten Partikelchen aufzuweisen haben.

Für die Bildung der Thone treten die granitischen Gesteine, welche als die Hauptmasse der Gebirge vorherrschend sind, daneben Gneiss und Porphyr in den Vordergrund. Mehr wie Glimmer und Quarz sind ihre alkali-thonerdehaltigen Gemengetheile, die unter dem Namen Feldspath bekannt und von Fr. Knapp als die „Mutter der Thone" bezeichnet worden sind, für die Thonwaarenindustrie von Wichtigkeit.

Der Feldspath als Orthoklas in seiner reinsten Gestalt ist ein Doppelsilikat von der Formel $Al_2O_3 . 3SiO_2 + K_2O . 3SiO_2$ oder $Al_2O_3K_2O . 6SiO_2$. Oft ist ein Theil der Thonerde durch Fe- oder Mn-Verbindungen in äquivalenten Mengen vertreten und das Kali theilweise oder ganz durch Natron (in dem Albit) oder durch Kalk (in dem Anorthit) ersetzt.

Bei dem Verwitterungsprozess wird als der leichtestlösl. Bestandtheil das kieselsaure Alkali vom Wasser aufgenommen, wobei es unter zeitweiser Abscheidung von Kieselsäure als Wasserglas gelöst und mit der Kieselsäure ausgewaschen wird. Zuweilen schlägt sich letztere auch krystallinisch oder amorph nieder, worauf das nesterartige sporadische Vorkommen von Chalcedon u. s. w. in manchen Kaolinen zurückzuführen ist. Die kieselsaure Thonerde bleibt als basisches Hydrat ungelöst zurück.

Schematisch kann man sich die Zersetzung des Feldspathes etwa folgendermassen denken: Aus dem Feldspath $K_2OAl_2O_3 . 6SiO_2$ wird zuerst saures kieselsaures Kali $K_2O . 4SiO_2$ ausgelaugt, das bei weiterer Einwirkung der im Wasser gelösten CO_2 unter theilweiser Abscheidung der Kieselsäure in Karbonat umgesetzt und als solches mehr oder weniger vollständig mit der Kieselsäure ausgewaschen wird. Als unlösl. Rückstand bleibt unter Eintritt von $2H_2O$ das kieselsaure Thonerdehydrat $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$, der schätzbarste Bestandtheil der Thone, übrig.

Allgemeine Eintheilung. Befindet sich dieses nicht weiter verwitterbare kieselsaure Thonerdehydrat, welches man mit dem Namen Thonsubstanz bezeichnet, noch auf der ursprünglichen Bildungsstätte im Urgebirge, so hat man es mit einer primären Ablagerung zu thun. Je nachdem der Verwitterungsprozess des Feldspaths mehr oder weniger vollendet ist, ist der resultirende Thon mehr oder minder reine Thonsubstanz; auf primärer Lagerstätte nennt man dieselbe Kaolin oder Porzellanerde, englisch China Clay oder Clay. Oft enthalten die Kaoline noch bedeutende Mengen an unverwittertem Feldspath, an Quarz, Glimmer und ähnlichen Mineralresten, und zeigen ganz die Struktur des Gesteines, aus dem sie hervorgegangen sind (Seger, Verwitterungsprozess kryst. Massengesteine und dessen Einfluss auf die Struktur thoniger Massen. Notizbl. 6. 110). In Bezug auf den dem Kaolin als Urgestein zu Grunde liegenden, der granitischen, Gneiss- oder Porphyrformation angehörenden Feldspath, spricht man von Kaolinen auf granitischen, Gneiss- oder Porphyrgebirgen. Mit Wasser zu einem Brei angemacht, ist der Kaolin eine kurze, nur wenig bildsame Masse von meist weissem Aussehen.

Wird der Thon von seiner ursprünglichen Bildungsstätte fortgeschwemmt und anderenorts wieder abgelagert, so bezeichnet man ihn als sekundären oder sedimentären Thon. Dabei macht er, wenn er noch unverwittertes Gestein enthält, meist einen reinigenden Schlämmprozess durch, da sich die unverwitterten Bestandtheile, das Geröll aus unzersetztem Sand und Feldspath, schneller absetzen als die schwebenden Thontheilchen. Man findet diese sogen. feuerfesten plastischen Thone in ungemein mächtigen Ablagerungen von ganz verschiedenem Alter zwischen Steinkohlen- und Braunkohlenflözen, von den Beimengungen derselben aufs Feinste und Innigste durchdrungen und unter dem Druck der überlagernden Erdschichten meist stark verdichtet. Die Thone (Türrschmiedt, Notizbl. 4. 347), welche wir als Schieferthone und Thonschiefer kennen (regenerirte eingetrocknete Thone, spaltbar, blätterig, von feinem Korn, oft hart und fest und wenig plastisch), finden sich in sedimentärer und sehr verschieden mächtiger Lagerung geschichtet oder massig, als Folge lange Zeit andauernder ununterbrochener Absätze. Die Parallelstruktur, welche allen Produkten der Zersetzung krystallin. Massengesteine gemeinsam ist (Seger, Notizbl. 6. 112), die sich bei Kaolinen zum Beispiel meist nur auf kurze Distanzen bemerkbar macht, ist bei den Schieferthonen und Thonschiefern am ausgebildetsten. Eine durchaus gleichmässige Beschaffenheit trifft man besonders bei fetten Thonen (Bischof, Die feuerfesten Thone. Leipzig 1877), die in ihrer inneren Textur gewöhnlich eine sehr gleichförmige Masse mit fettig glänzenden Partien zeigen.

Ist indessen die Ablagerung weniger rein und sind besonders bei den jüngeren Ablagerungen die auf die Schwerschmelzbarkeit der Thonsubstanz einflussreichen Einmischungen an Sand, $CaCO_3$, Bittererde, Fe_2O_3, Alkalien (die sogen. Flussmittel) in bedeutender Menge vorhanden, so werden die Thone je nach der Menge der sie verunreinigenden Accessorien mehr oder weniger leichtflüssig. Man nennt sie deshalb schmelzbare Thone. Hierher gehören die sogen. Töpferthone, welche die Flussmittel noch in ziemlich geringer Menge enthalten, und die flussmittelreicheren gemeinen Thone, Ziegelmergel und Lehme. Während ein reiner Kaolin meist weiss aussieht und den Braunkohlen, bezw. Steinkohlenthonen durch die ihnen beigemengte organische Substanz eine braune, graue bis schwarze Farbe im ungebrannten Zustand eigen ist, gehen die Färbungen der rohen Töpferthone, der Ziegelmergel und Lehme in Folge eines meist beträchtlichen Gehaltes an Fe-Verbindungen vom Gelbgrün bis zum Rothbraun über, Farben, die oft noch durch organische Substanzen ins Bläuliche variiren.

Gewinnung der Thone. Die Art und Weise der Förderung der Thonmaterialien richtet sich im Wesentlichen nach der Art ihres Vorkommens. Die Steinkohlenthone fördert man bergmännisch zugleich mit der Kohle, ebenso manche plastische Thone und Kaoline. Die Alluvial- und Diluvialthone werden in offenen Gruben durch Abdeckarbeit in sogen. Tagebau gegraben, nachdem man sich vor der Förderung in grossem Maassstabe durch Bohrversuche von der Mächtigkeit und Beschaffenheit des abzubauenden Thonlagers überzeugt hat.

Fundamentale Eigenschaften. Neben der Schwerschmelzbarkeit bezw. Leichtflüss. der Thone ist ihre Bildsamkeit (Plastizität) für die Technik von weitgehendster Bedeutung. Je bildsamer, fetter und backender ein Thon ist, desto mehr unbildsame Materialien (Magerungs- oder Flussmittel) kann er aufnehmen, ein desto grösserer Spielraum bietet sich für seine Verwendbarkeit zur Massebereitung; je magerer, kürzer er ist, desto geringere Mengen von Zusätzen verträgt er, desto schwieriger lässt er sich formen und desto leichter zerbricht der aus ihm gefertigte und getrocknete Gegenstand in Folge seiner geringen Kohäsion. Mit dem Grade der Bildsamkeit wächst auch seine Zusammenziehbarkeit, Schwindung, beim Trocknen; ein zu plastischer Thon wirft sich beim Trocknen und reisst, er trocknet schwer und ungleichmässig; daher darf man ihn nicht ohne Zusatz (Magerungsmittel, wie Quarz, Feldspath, gebrannter Thon u. s. w.) verarbeiten. Die Gesetzmässigkeit dieser Eigenschaften (Bildsamkeit und Schwindung) ergründet zu haben, ist Aron's Verdienst (Notizbl. 9. 167). Die Eigenschaften der Bildsamkeit und Schwindung kommen den wasserhaltigen Thonerdesilikaten zu; Aron beobachtete, dass ein Teig aus Thonsubstanz $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$ schon vor völliger Trockenheit aufhört zu schwinden, und nannte das H_2O, welches vor der Schwindungsgrenze verdunstet und durch Zusammenziehung des Teiges seinen Ersatz findet, Schwindungswasser, das hinter der Schwindungsgrenze verdunstete dagegen, welches Porenräume zurücklässt, Porenwasser. Er erkannte: 1. die Schwindung erfolgt nach allen Dimensionen in gleichem Verhältniss; 2. die kubischen Schwindungen an einem Teig von Thonsubstanz sind gleich dem Vol. des verdunstenden Wassers; 3. bei einem Teig aus reiner Thonsubstanz ist das Porenverhältniss im trockenen Thone konstant, also unabhängig von der ursprünglichen im Teige enthaltenen Menge Wasser.

Mit der Bildsamkeit in naher Beziehung steht auch die Fähigkeit, H_2O aufzunehmen; die fetten Thone besitzen diese in höherem Grade als die mageren; d. h. je bildsamer ein Thon ist, desto mehr Wasser bindet er, um zu einem Teig von einer gewissen Weichheit zu werden, desto längere Zeit ist aber auch erforderlich, um dem Teig dieses Wasser zu entziehen (Bischof, Die feuerfesten Thone 88).

Sehr viele fette Thone zeigen eine Erscheinung, welche in der Praxis mit Wassersteife bezeichnet wird (Türrschmiedt). Sind sie nämlich mit einem bestimmten Quantum Wasser erweicht, so haben sie keine Neigung zu weiterer Aufnahme von Wasser.

Bei starkem Trocknen oder gar beim Brennen in schwacher Rothglut hört die Bildsamkeit des Thones auf; dies beruht darauf, dass der Thon sein Hydratwasser verliert. Gebrannter Thon erlangt die Bildsamkeit nicht wieder. Etwa bei Ag-Schmelzhitze verwandelt sich das kieselsaure Thonerdehydrat in kieselsaures Thonerdeanhydrid und beim Sintern (d. h. bei dem Zustand, in welchem der poröse Scherben die Saugfähigkeit verloren hat) oder gar beim Schmelzen geht die Thonsubstanz mit den ihr beigemischten Bestandtheilen (Quarz, Feldspath, Schwefelkies, $CaCO_3$, Fe_2O_3, MgO, MnO) neue Verbindungen ein. Die Bildung von neuen Verbindungen geht natürlich je nach dem Charakter des Thones und nach seiner chemischen Zusammensetzung bei geringerer oder bei höherer Hitze vor sich. Ein durch Flussmittel verunreinigtes Material besitzt eine geringere Widerstandsfähigkeit gegen hohe Hitzegrade als reiner Thon. Für die Werthschätzung der Thone ist daher die chemische und empirische Analyse, desgleichen die mechanische, d. h. die Schlämmanalyse und die Prüfung der Feuerbeständigkeit von grosser Bedeutung; eine rationelle Verwerthung der Thone ist nur auf Grund der Kenntniss seiner physikalischen, chemischen und pyrometrischen Eigenschaften möglich.

Untersuchung der Thone. a) Gang der chemischen Analyse. 1 bis 1,5 g des feingepulverten, bei 120° getrockneten Thones werden mit der fünffachen Menge Kali-Natronkarbonat im Pt-Tiegel zersetzt. Der Aufschluss ist ohne Anwendung eines Gebläses über einem guten Bunsenbrenner in längstens 30 Min. beendet. Die Schmelze wird in einer Pt-Schale auf dem Wasserbade 1 Stunde mit dest. H_2O digerirt, dann mit HCl angesäuert, bis zur Trockniss, zuletzt im Luftbade bei 115 bis 125° eingedampft, bis sich keine Säure mehr durch den Geruch zu erkennen gibt, mit konz. HCl befeuchtet (bei genauen Analysen ist ein nochmaliges Abrauchen der HCl erforderlich), ¼ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, mit heissem H_2O verd., die Kieselsäure abfiltr. und mit heissem H_2O ausgewaschen. Das Filtr. wird in einem Masskolben auf 500 ccm verd.; davon nimmt man zur Abscheidung der Basen 200 ccm. Man erh. zum Sieden, fällt die Thonerde und Fe_2O_3 mit NH_3, filtr. und wäscht mit heissem H_2O. Der Niederschlag wird nochmals in HCl gelöst, mit NH_3 gefällt und mit H_2O heiss gewaschen. Im Filtr. wird Kalk als Oxalat gefällt, mit heissem H_2O ausgewaschen, das Filtr. eingedampft, darauf ein Drittel seines Vol. NH_3 zugesetzt. Mit ein paar Tropfen Natriumphosphat erfolgt Ausfällen der MgO als Ammoniakmagnesiaphosphat. Zur Bestimmung des Fe_2O_3 werden 100 ccm der von der Kieselsäure abfiltr. Flüss. mit etwas verd. H_2SO_4 in der Porzellanschale auf einem Wasserbad eingedampft, bis die HCl entweicht, mit H_2O verd. und im Erlenmeyer'schen Kolben mit amalgamirtem Zn und Pt reduzirt. Reaktion mit Kaliumsulfocyanid (Bischof l. c. 64), Titriren mit Kaliumpermanganat.

Die etwaige Anwesenheit von Mn im Thon gibt sich durch die dunkelgrüne Farbe der Schmelze zu erkennen; ist dieselbe nur hellgrün, so ist der Mn-Gehalt ausser Acht zu lassen. Zur Prüfung auf Mn werden 100 ccm des Filtr. von der Kieselsäure mit NH_3 versetzt, bis der Niederschlag eben noch wieder verschwindet, dann mit essigsaurem Natrium die Thonerde und Fe ausgefällt und mit heissem H_2O gewaschen, der Niederschlag in HCl gelöst, nochmals gefällt und filtr. Die Filtr. werden mit Bromwasser oder durch Einleiten von Cl oxydirt. Auf Zusatz von NH_3 fällt nun Mangansuperoxydhydrat. Glühen und Wägen als Manganoxydoxydul.

Die Gesammtmenge der in dem Thon enthaltenen Sulfate und S-Verbindungen wird aus weiteren 100 ccm des Filtr. von der Kieselsäure durch Ausfällen mit $BaCl_2$ ermittelt. Etwa 2 g der Substanz dienen zur Bestimmung des Glühverlustes. Ausglühen über dem Bunsenbrenner; bei CO_2-haltigen Materialien geht auch zugleich die CO_2 fort. Grössere Beimengungen von Kohle ermittelt Bischof entweder durch Glühen des getrockneten Thones in einem CO_2-Strom oder durch Glühen in Kohletiegeln, welche dicht geschlossen in einander gestellt werden. Aus der Differenz mit der Bestimmung des Totalglühverlustes berechnet sich der Kohlegehalt (Bischof l. c. 64). Die zu dieser Bestimmung verwendete Substanz kann man gleich zur Bestimmung der Alkalien verwenden. Man befeuchtet mit H_2O in einer Pt-Schale, setzt einige Tropfen H_2SO_4 zu und schliesst mit Flusssäure (30 bis 40 ccm) auf, dampft auf dem Wasserbade ein, lässt H_2SO_4 auf dem Sandbade abrauchen, löst den Rückstand mit H_2O und ein paar Tropfen HCl, fällt die Thonerde mit NH_3 und den Kalk durch Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniumoxalat, filtr., wäscht aus, dampft das Filtr. in der Pt-Schale ein, zerstört die NH_4-Verbindungen durch Glühen, nimmt mit heissem dest. H_2O auf, dampft bis auf 1 bis 2 ccm ein, fällt MgO als Karbonat mit Schafgotscher Lsg. in bedeutendem Ueberschuss (30 bis 50 ccm), filtr. den Niederschlag nach etwa 36 Stdn. ab, dampft ein, glüht, nimmt mit ein paar Tropfen heissem dest. H_2O auf, filtr. in einen gewogenen Pt-Tiegel, dampft ein und glüht die schwefelsauren Alkalien.

Trennung von Kali und Natron erfolgt durch Aufnehmen mit wenig H_2O. Zusatz der berechneten Menge $PtCl_4$, Eindampfen in einer Porzellanschale, Aufnehmen mit einem Gemisch von 1 Thl. Aether und 3 Thln. absolutem Alkohol, Abfiltriren des unlösl. Kaliumplatinchlorids, Waschen mit der Alk.-Ae.-Mischung, bis sie farblos abläuft, Einäschern im Rose'schen Tiegel und Reduziren im H-Strom zu Platinschwamm. Letzterer wird im Tiegel mit heissem H_2O gewaschen, bis keine Reaktion auf HCl und H_2SO_4 mehr stattfindet. Aus dem metallischen Pt ist das Kali zu berechnen.

b) Rationelle Analyse. Die chemische Analyse, durch welche der Thon in Kieselsäure und Thonerde als solche zerlegt wird, gibt nicht Aufschluss, in welcher Form die Thonerde mit der Kieselsäure verbunden ist und wie viel Kieselsäure als Sand oder Quarz ungebunden im Thon enthalten sind; sie ist für die

Aufgaben der Technik nicht ausreichend. Für die Zusammensetzung der Massen ist es erforderlich zu wissen, wie viele Gewichtstheile Verwitterungssubstanz, und wie viele Gewichtstheile unverwitterte Bestandtheile Quarz und Feldspath in dem Thon enthalten sind. Vermittelst der Schlämmanalyse ist eine vollkommene mechanische Trennung in Thonsubstanz und unverwitterte Bestandtheile nicht erreichbar (Seger, Notizbl. **1873**. 103), wohl aber auf chemischem Wege durch Aufschliessen des Thones mit H_2SO_4.

Gang der rationellen Analyse nach Seger. 5 bis 6 g der gröblich gepulverten, bei 120° getrockneten Substanz werden in einer geräumigen Porzellanschale mit dest. H_2O befeuchtet, darauf mit weiteren 300 ccm dest. H_2O und auf je 1 g Substanz mit 10 ccm englischer Schwefelsäure versetzt, und bei bedecktem Uhrglas auf einem Drahtnetze gekocht, bis sich dichte Dämpfe von frei werdender H_2SO_4 entwickeln. Nach dem Erkalten wird mit heissem H_2O verd. (etwa 200 ccm), etwa 5 ccm HCl zugesetzt und etwa 10 Min. gekocht. Nach dem Absetzen wird die klare Flüss., welche einen grossen Theil der Thonsubstanz als schwefelsaure Thonerde gelöst enthält, abgegossen, Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt, mit dest. H_2O verd. und zum Sieden erh., um die abgeschiedene Kieselsäure zu lösen. Man verdünnt mit heissem dest. H_2O und zieht nach dem Absetzen die klare Lsg. ab. Der Rückstand wird mit HCl bis zur stark sauren Reaktion versetzt, mit heissem dest. H_2O verdünnt und gekocht, darauf lässt man absetzen und dekantirt. Diese Operation wird mit NaOH und HCl noch einmal wiederholt. Enthält der Thon $CaCO_3$, so geht derselbe ebenfalls in Lsg. Der Rückstand besteht aus Quarz und Feldspath, also aus unverwitterten, der Thonsubstanz mechanisch beigemengten Mineraltrümmern. Glühen im Pt-Tiegel und Wägen.

Zur Ermittelung des Feldspathgehaltes wird der Rückstand unter Zusatz von wenig verd. H_2SO_4 mit Flusssäure aufgeschlossen. Nach dem Eindampfen und Abrauchen der überschüssigen H_2SO_4 wird die schwefelsaure Thonerde in wenig verd. HCl unter Erwärmen gelöst, die Lsg. durch NH_3 gefällt, filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen und gewogen. Enthält der Thon erhebliche Mengen von Feldspath, so werden im Filtr. die Alkalien bestimmt und aus dem Gehalt an Thonerde und Alkalien die Gewichtsprozente an unverwittertem Feldspath berechnet. Der andere Theil der Mineraltrümmer ist Quarz.

Ist neben der rationellen Analyse die chemische Untersuchung des Thones bewirkt worden, so findet man die Zusammensetzung der eigentlichen Thonsubstanz durch Abzug 1. der freien und der im Feldspath enthaltenen Kieselsäure von dem Gesammtkieselsäuregehalt, wie er durch die chemische Analyse festgestellt worden ist, und 2. durch Abzug der Thonerde und der Alkalien des Feldspaths von dem durch die chemische Untersuchung ermittelten Gesammt-Thonerde- und Alkaligehalt. In Gewichtsprozenten besteht die Thonsubstanz aller Thonmaterialien annäherungsweise aus:

Kieselsäure . . .	46,33 %
Thonerde	39,77
Wasser	13.90
	100,00 %

Diese Zusammensetzung der Thonsubstanz, wie wir sie als letztes stabiles Endprodukt des Verwitterungsprozesses des Feldspaths kennen gelernt haben, entspricht der Formel: $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$.

Von wie bedeutender Wichtigkeit es für die Technik ist, die Menge dieser Thonsubstanz in den Thonmaterialien zu kennen, werden wir später sehen bei der Zusammensetzung der Porzellan- und Steingutmassen und bei der Herstellung feuerfester Waaren. Aron's Verdienst ist es, diese Untersuchungsmethode, welche man früher in beschränktem Maasse auf Kaoline anwandte, zuerst für alle weiteren Thonarten in Vorschlag gebracht zu haben. (Notizblatt **10**. 226.)

c) Untersuchung der Feuerfestigkeit der Thone. Lässt sich vermittelst der chemischen und der rationellen Analyse im grossen Ganzen auch die Feuerfestigkeit eines Thones annähernd abschätzen, so ist diese Art der Beurtheilung in den meisten Fällen doch nur eine Spekulation. Bischof (l. c. 71) hat allerdings neben der praktischen Schmelzprobe „in einer möglichst genauen Feststellung, wie viel Thonerde auf eine gewisse Menge oder 1 Thl., sowie zugleich, wie viel Kieselsäure auf 1 Thl. Thonerde kommt, den Maassstab zur pyrometrischen Beurtheilung des Thones“ aus der Analyse herzuleiten versucht, aber nicht ohne energischen und berechtigten Widerspruch von Seiten Seger's und Anderer. Der von Bischof berechnete sogen. Feuerfestigkeitsquotient trägt erstens den

chemischen Eigenschaften der Thone nicht in erschöpfender Weise Rechnung, weil er davon absieht, ob die Kieselsäure gebunden oder theilweise frei als Sand vorhanden ist, zweitens aber ist die physikalische Beschaffenheit des Thones ganz ausser Acht gelassen. Die Korngrösse des Sandes, des Feldspathes und der übrigen unverwitterten Mineraltrümmer ist bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung zweier Thone in weittragender Weise auf die Feuerfestigkeit derselben von Einfluss.

Versetzt man einen reinen Thon einmal mit einer gewissen Menge feinen, ein zweites Mal mit derselben Menge gröberen Sandes, so ist die letzte Mischung gegenüber der ersten von merklich höherer Feuerbeständigkeit.

Bischof's (l. c. 71) Feuerfestigkeitsquotient, d. h. die durch Division des meist kleineren Kieselsäurewerthes (Verhältniss von Kieselsäure zu 1 Thl. Thonerde) in den grösseren Flussmittelwerth (Verhältniss von Thonerde auf 1 Thl. Flussmittel) gefundene Zahl wächst und fällt mit der Zu- bezw. Abnahme der Feuerfestigkeit. „Je nachdem der aus der Analyse berechnete Quotient einen echten Bruch oder unechten Bruch ergibt, lassen sich die Thone in zwei grosse Hauptklassen scheiden; in feuerfeste und solche, die es nicht sind, in schwerschmelzbare und leichtschmelzbare.“

Die feuerfesten Thone theilt Bischof in sieben Unterklassen ein, zu deren erster diejenigen Thone zu rechnen sind, welche als die feuerfestesten bis jetzt in der Hüttentechnik bekannt sind, die siebente Klasse enthält diejenigen Thone, welche im Handel am Rhein noch als feuerfest gelten. Für diese sieben Klassen hat Bischof (l. c. 47) als Typen vorherrschend Thone gewählt, welche am Rhein und in Westfalen die bekanntesten sind.

I. Klasse: Thone von Saarau in Niederschlesien. Repräsentant der Steinkohlenthone, aus derben, schieferartigen, dunkel schwarzblauen Stücken bestehend; von festem Gefüge, steinartig und erst nach langem Einweichen plastisch werdend.

II. Klasse: Kaolin von Zettlitz. Klasse 2 bezeichnet die Kaoline von primärer Lagerstätte und zwar die reinsten und besten mit hohem Thonerdegehalt. Die Plastizität der Kaoline ist meist eine untergeordnete.

III. Klasse: Bester belgischer Thon. Umgegend von Andenne unweit Namur, sehr bindend.

IV. Klasse: Thon von Mühlheim bei Koblenz. Diese Klasse umfasst die besonders bevorzugten feuerfesten Braunkohlenthone von hervorragendem Bindevermögen, sowie sehr geringer Schmelzbarkeit, welche sich hinsichtlich dieser Eigenschaften den besten belgischen Thonen nähern.

V. Klasse: Thon von Grünstadt in der Pfalz, ein Vertreter der Kaoline auf sekundärer Lagerstätte; meist recht bindend und plastisch.

VI. Klasse: Thon von Oberkaufungen bei Kassel. Hierher gehören die mittelmässigen feuerfesten Braunkohlenthone.

VII. Klasse: Thon von Niederpleis an der Sieg. Die weniger hervorragenden Braunkohlenthone, die bald über, bald unter der Braunkohlenschicht, bald getrennt davon liegen.

Die Vertreter der einzelnen Klassen (die chemische Zusammensetzung derselben siehe Bischof, Die feuerfesten Thone, 59) hat Bischof für die Beurtheilung der Feuerfestigkeit als Normalthone aufgestellt, indem er ihr Verhalten bei verschieden hohen Hitzegraden bis zum Niederschmelzen mit den dabei hervortretenden Erscheinungen anderer auf ihre Feuerbeständigkeit zu prüfender Thone vergleicht.

Gegen die Beurtheilung der Feuerfestigkeit der Thone mit Hülfe der Bischof'schen Normalthone lässt sich u. a. geltend machen, 1. dass die sieben Originalthone chemisch und physikalisch nicht scharf begrenzte Individuen, sondern nur Mischungen von einer ganzen Menge von Körpern sind, deren Vertheilung eine mehr oder minder ungleichmässige ist, 2. dass der Vorrath dieser für derartige Prüfungen auserlesenen Thone kein unerschöpflicher ist; es müssten also zu ihrer Ergänzung immer wieder neue Thone eingereiht werden, wodurch die Reihe an Gleichmässigkeit und Kontinuität verlieren würde.

Aus diesen Gründen hat sich Seger von der Bischof'schen Thonreihe losgesagt und für die Feuerfestigkeitsprüfungen mit Erfolg einen andern Maassstab eingeführt.

Zur Beobachtung der T. in den Oefen der keramischen Industrie und um einen möglichst genauen Anhalt für die erreichte Gare der verschiedenen Erzeugnisse zu haben, hat Seger aus Zettlitzer Kaolin (reine Thonsubstanz) unter Zusatz von Feldspath (Orthoklas), Marmor und Quarz in grossmöglichster Reinheit

Mischungen von chemisch genau definirtem Charakter hergestellt. Für diese zu Tetraëdern, sogen. Kegeln geformten Massen, welche aus reinem geschlämmtem Kaolin bestehen, kann man jeden beliebigen, durch die Analyse als reine Thonsubstanz erwiesenen Kaolin unter Zusatz von Feldspath, Marmor und Quarz in grösstmöglicher Reinheit verwenden. Die leichtest schmelzbare, aus diesen Rohmaterialien herzustellende Mischung hatte Seger entsprechend der Formel:

$$\left.\begin{matrix}0{,}2 \text{ bis } 0{,}3\,K_2O \\ 0{,}8 \text{ bis } 0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\} \cdot 0{,}5\,Al_2O_3 + 4\,SiO_2 = \text{Kegel } 4$$

zusammengesetzt gefunden. Durch Austausch der Thonerde bis zu $0{,}2\,Al_2O_3$ gegen eine äquivalente Menge Fe_2O_3 hatte Seger noch drei leichter schmelzende Mischungen (Kegel 1, 2 und 3) gewonnen; andererseits wurden schwerer schmelzende Kegel durch weitere Erhöhung des Thonerde- und Kieselsäuregehaltes hergestellt, und um die Bedingungen nicht zu kompliziren, wurde davon ausgegangen, dass von Kegel 5 an, welcher nach Aequivalenten 10mal so viel Kieselsäure als Thonerde enthält, dieses Verhältniss innegehalten wurde, so dass folgende Reihe entstand:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\} \cdot 0{,}5\,Al_2O_3 + 5\,SiO_2 = \text{Kegel } 5$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\} \cdot 0{,}6\,Al_2O_3 + 6\,SiO_2 = \text{Kegel } 6$$

u. s. w., wobei die Differenz von einem Kegel zum anderen um $0{,}1\,Al_2O_3 + 1\,SiO_2$, $0{,}2\,Al_2O_3 + 2\,SiO_2$, $0{,}3\,Al_2O_3 + 3\,SiO_2$ u. s. w. wächst.

Der Schmelzpunkt des Kegels 20 mit der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\} \cdot 3{,}9\,Al_2O_3 + 39\,SiO_2$$

entspricht der höchsten Glut des Hartporzellan-Scharffeuers, die folgenden sechs Nummern bis Kegel 26:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\} \cdot 7{,}2\,Al_2O_3 + 72\,SiO_2$$

dienen für die T.-Bestimmungen in der Wasserglas- und Fe-Industrie, sowie für Glashütten, welche schwer schmelzbare Gläser herstellen. — Mit dem S. von Kegel 26 ist aber auch diejenige T. erreicht, in welcher Bischof's Normalthon VII zum Schmelzen gebracht wird. Bei weiterer Verkleinerung des Flussradicals kommt man zu dem Verhältniss:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\} \cdot 10\,Al_2O_3 + 100\,SiO_2$$

oder, wenn man den Werth von $\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}$ unendlich klein setzt, zu der Zusammensetzung:

$$10\,Al_2O_3 + 100\,SiO_2 = Al_2O_3 + 10\,SiO_2.$$

Unter Verringerung des Kieselsäuregehaltes ergeben sich dann die schwerer schmelzbaren Mischungen:

$$\begin{matrix}Al_2O_3 + 9\,SiO_2 \\ Al_2O_3 + 8\,SiO_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ Al_2O_3 + 2\,SiO_2 = \text{Kegel } 35.\end{matrix}$$

Dieser Kegel entspricht unter Hinzuziehung seines Hydratwassers, abgesehen von geringfügigen Verunreinigungen, der Zusammensetzung der reinen Thonsubstanz. Seiner Schwerschmelzbarkeit entsprechen die reinen Kaoline und feuerfesten Thone. Von derselben Zusammensetzung ist der schwerschmelzbarste Kegel der Seeger'schen Reihe (Nr. 36), der Rakonitzer Schieferthon. Derselbe stellt noch reinere Thonsubstanz wie der Kegel 35 dar und entspricht den feuerfestesten Materialien, welche bislang in der Thonwaarenindustrie bekannt sind. Mit diesem Kegel findet die Seger'sche Reihe ihren Abschluss. Aus der Zusammensetzung dieser Thonerdesilikate ergibt sich von selbst die Anwendbarkeit dieser Mischungen, die stets in gleicher Korngrösse und von gleicher Zusammensetzung herzustellen sind, für die Beurtheilung der Feuerfestigkeit der Thone. Seger hat dabei diejenige T., welche zum Niederschmelzen der zur Bezeichnung „feuerfest" zuzulassenden leichtest flüss. Thone beansprucht wird, von Bischof's Normalthon VII übernommen und verwendet für die Prüfung auf Feuerfestigkeit Kegel 26 $\left(\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\} \cdot 7{,}2\,Al_2O_3 + 72\,SiO_2\right)$ als den leichtestflüss.

Die Untersuchungsmethode unter Anwendung des Deville'schen Gebläseofens ist an der Chemisch-technischen Versuchsanstalt bei der Königl. Porzellanmanufaktur sowie in dem von Seger und Aron begründeten Laboratorium der Thonindustrie-Ztg. zu Berlin folgende:

Die zu prüfenden Thone, welche wie die Normalkegel von Seger zu Tetraedern von etwa 2,5 cm Höhe und 1 cm unterer Grundfläche geformt sind, werden mit den Normalkegeln zu 4 bis 6 Stück in kleine Chamottetiegelchen gesetzt und vermittelst Retortengraphit unter Einblasen von Gebläseluft bei verschieden hoher T. bis zum Niederschmelzen der leichtestflüss. Proben gebrannt und so ihre Stellung innerhalb der Reihe der Normalkegel festgestellt.

Die Konstruktion des Deville'schen Gebläseofens ist aus beistehender Zeichnung ersichtlich; *A* und *C* sind Chamottetheile, *B* ist eine durchlochte schmiedeeiserne Platte, in deren Mitte das Tiegelchen *F* auf dem Untersatz *E* mit den Brennproben steht. Der Ofen wird durch einen Eisenblechmantel *D* zusammengehalten.

d) Schlämmanalyse. Die chemische Analyse gewinnt durch Kenntniss der physikalischen Eigenart des Thones an Werth. Diese wird durch mechanische

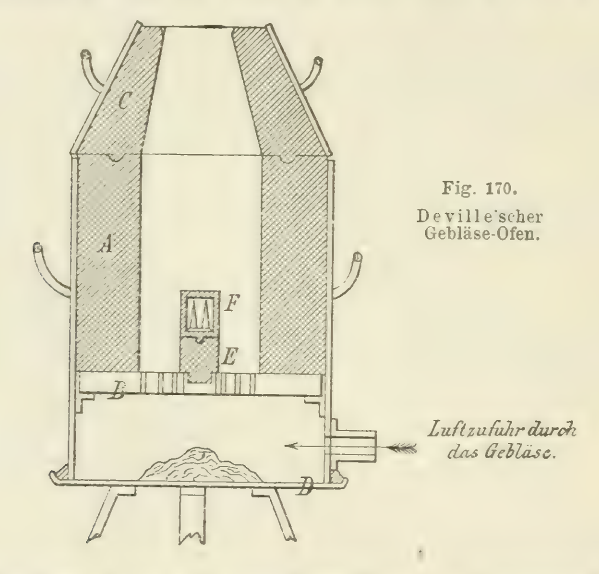


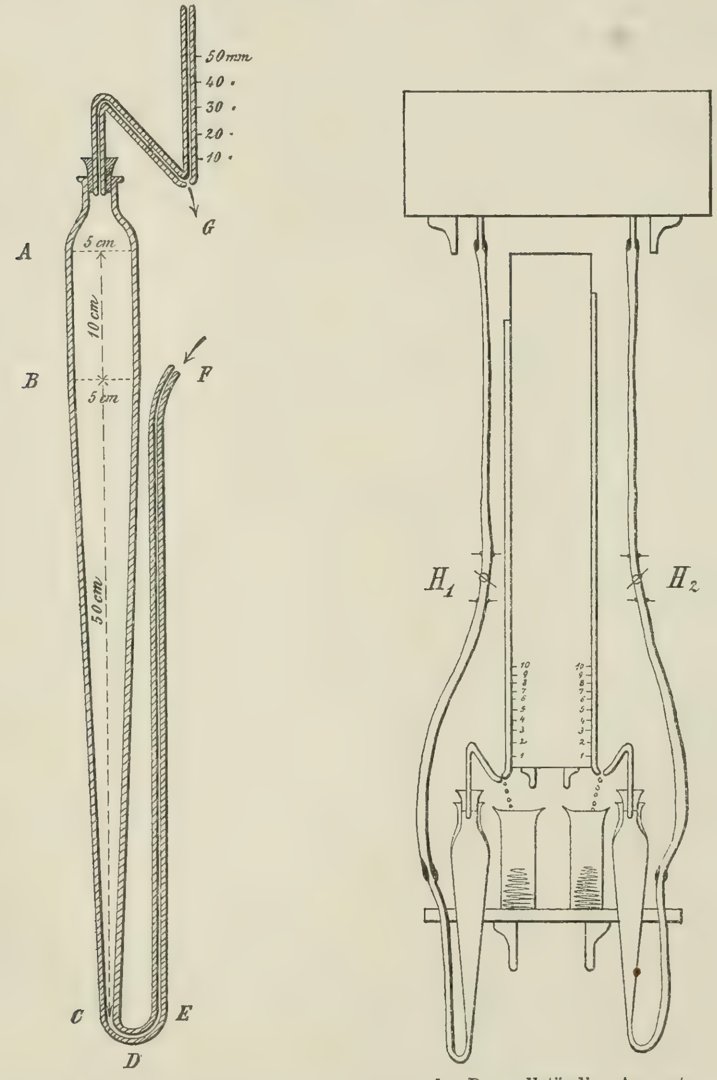
Fig. 170. Deville'scher Gebläse-Ofen.

Zerlegung des Thones in seine einzelnen Bestandtheile und Trennung derselben von einander erreicht. Nur aus dieser Kenntniss ist im Verlaufe der Fabrikation das Verhalten des Thones zu beurtheilen. Es können beispielsweise (Seger. Notizbl. **1871**. 328) zwei Ziegelthone ganz genau dieselbe chemische Zusammensetzung haben und doch in jeder Beziehung von einander verschieden sein (die Gesammtanalyse gibt uns keinen Aufschluss darüber, wieviel Kieselsäure, Thonerde und Flussmittel auf die Thonsubstanz, auf den Schluff und auf den Sand kommen. Der gesammte oder doch der grösste Theil der Flussmittel kann bald der Thonsubstanz, bald den magernden Bestandtheilen bei sonst gleicher prozentischer Zusammensetzung angehören); in dem einen Falle kann der Thon, in dem andern der Schluff oder Sand der leichtestflüssige Bestandtheil sein. Oder es können Accessorien (beigemengtes Fe_2O_3 oder $CaCO_3$) je nach ihrer Vertheilung auf Thon oder Schluff oder Sand den Charakter des Thons verändern, besonders wenn diese verschiedenen Komponenten in ihren physikalischen Eigenschaften, Struktur, Gestaltung, Korngrösse weit aus einander gehen.

Die Schlämmanalyse muss desshalb die chemische Untersuchung ergänzen; sie gestattet ihr gegenüber ausser der möglichst genauen Abscheidung der Thonbestandtheile (der sogen. Thonsubstanz) einen Einblick in die quantitative Vertheilung der beigemengten, oft erst eingeschlämmten Mineraltrümmer (Feldspath, Sand, $CaCO_3$ etc.). Von der grösseren oder geringeren Menge, von der Fein- oder Grobkörnigkeit derselben hängen die wissenswerthesten physikalischen Eigenschaften

des Thones ab: seine Magerkeit oder Fettigkeit, seine Plastizität, Schwindung, H_2O-Aufnahmevermögen, Neigung zum Reissen, zum Verziehen und dergleichen mehr. Durch erfolgreiches Schlämmen kann das Rohmaterial meistens veredelt werden.

Der vollkommenste Schlämmapparat ist der Schöne'sche (Notizbl. **1872**. 188). Derselbe besteht aus einem konisch-cylindrischen Schlämmtrichter und



a. Schlämmtrichter. b. Der vollständige Apparat.

Fig. 171. Schöne'scher Schlämmapparat.

einer **Z**-förmig gebogenen Abflussröhre, welche gleichzeitig als Druckmesser für den aufsteigenden, den Schlämmprozess regulirenden H_2O-Strom dient. Der Schlämmtrichter (Fig. 171a) zerfällt in den cylindrischen Schlämmraum *AB* von 10 cm Höhe und 5 cm innerer Weite und in den sich nach unten verjüngenden konischen Theil *BC*. Bei *C* beträgt die lichte Weite desselben 4 bis 5 mm; gleiche Weite hat auch die Biegung *CDE* und das aufsteigende Rohr *EF*. In den Hals des Schlämmtrichters ist vermittelst eines Gummistopfens die **Z**-förmige, 3 mm weite

Abflussröhre fest eingesetzt. Bei *G* befindet sich die Ausflussöffnung. Der aufsteigende Schenkel des Abflussrohrs ist vom Mittelpunkt der Ausflussöffnung *G* an gerechnet in mm getheilt und dient als Druckmesser für das H_2O. Je nach der Grösse des Ueberdrucks, welcher auf der Skala abgelesen wird, werden nach einander die verschiedenen Korngrössen des Thones abgeschlämmt. Fig. 171 b zeigt den Apparat in seiner Gesammtheit. Durch Oeffnen der Hähne H_1 und H_2 wird die Geschwindigkeit des H_2O-Stromes regulirt; in dem konischen Theil des Trichters wird der Thonschlamm zerlegt, diejenigen Körnchen, welche die Kraft des Stromes nicht mit fortnehmen kann, fallen zu Boden.

Die Ausführung der Schlämmanalyse geschieht auf folgende Weise: 50 g des gröblich zerdrückten Thones werden, nachdem sie in einer Porzellanschale mit einer genügenden Menge H_2O und ein paar Tropfen Natronlauge (um den Thon unplastisch zu machen und ihm dadurch seine Bindekraft zu nehmen) etwa eine Stunde lang gekocht sind, durch ein Sieb von 0,2 mm Maschenweite gegossen. Der Rückstand besteht aus ganz groben unverwitterten, sandhaltigen Mineraltrümmern, oft gemengt mit Schwefelkies und organischen Substanzen, Wurzelfasern, Kohlentheilen u. dergl.; bei Ziegelthonen hat man auf gröbere Knollen von $CaCO_3$, oft auch auf Gyps zu achten. Das Filtr. wird nach dem Absetzen dekantirt, so weit es sich klar abgiessen lässt, und der Rest in das konisch-cylindrische Schlämmglas gespült. Ein aufsteigender, durch den Schlämmtrichter geleiteter H_2O-Strahl, welchen man zuerst unter geringerem, dann unter stärkerem Druck eintreten lässt, wird so eingestellt, dass er zuerst nur die feinsten Partikelchen bis zu einer Korngrösse von 0,01 mm Durchmesser mit sich fortreisst, und bei nach und nach vergrösserter Geschwindigkeit die Körnchen bis zu 0,05 mm Durchmesser abschlämmt. Die im Schlämmtrichter zurückbleibenden Theilchen schwanken zwischen 0,05 und 0,2 mm Korngrösse. Die abgeschlämmten Theilchen treten mit dem H_2O bei *G* aus und werden, nach den Korngrössen getrennt, gesammelt. Die Durchmesser der beim Schlämmen übergeführten Körner sind von Schöne unter Zugrundelegung des SG. derselben als Quarz (Notizbl. **1871**. 307; **1872**. 185) bestimmt. Seger (l. c. **1873**. 107) bezeichnet die Theilchen bis zu einer Maximalkorngrösse von 0,01 mm Durchmesser als Thonsubstanz. Dieselbe ist jedoch nur als Thonsubstanz im physikalischen Sinne zu verstehen, in sofern sie in erhöhtem Maasse den Charakter des Rohthones darstellt: höchste Plastizität, grosse Anziehungskraft zum H_2O, starkes Schwinden und Reissen, Eintrocknen zu einer harten, polirbaren Masse. Diese im physikalischen Sinne als Thonsubstanz zu verstehende Masse ist häufig durch feinzertheilten Sand, Feldspath, Eisenoxyd, Kreide u. dergl. verunreinigt, sodass sie wohl zu unterscheiden ist von der im chemischen Sinne reinen Thonsubstanz. Ebenso enthält der nun folgende Schluff und Staubsand sehr häufig noch anhaftende Thonsubstanzpartikelchen, welche sich mechanisch schwer abscheiden lassen.

Die darauf abgeschlämmten Körner bis zu 0,03 mm Durchmesser bezeichnet Seger als Schluff; derselbe begreift diejenigen feinen Mineraltrümmer, welche zwar mit H_2O angemacht, eine bildsame, wenn auch kurze Masse bilden, beim Eintrocknen jedoch nicht mehr zu einer harten, polirbaren Masse, sondern zu einem losen Pulver eintrocknen und in der Regel auch gar keine Neigung zum Schwinden oder Reissen zeigen.

Die darauf folgende Korngrösse bis zu 0,04 mm Durchmesser besteht aus Staubsand. Beim Anmachen mit H_2O tritt ein Plastischwerden nicht mehr hervor; beim Eintrocknen resultirt keine zusammenhängende Masse. Obwohl der Staubsand beim Reiben im Mörser knirscht, macht er beim Reiben zwischen den Fingern noch nicht den Eindruck des Körnigen.

Der feine Sand begreift alle Körner bis zu 0,2 mm Durchmesser, der grobe Sand alle darüber liegenden Korngrössen.

Alle die für die Praxis so wichtigen physikalischen Eigenschaften des Thones: sein Verhalten beim Trocknen, Schwinden, Reissen, beim Brennen, Sintern, Schmelzen und dergleichen mehr, lassen sich nach Kenntniss der chemischen Zusammensetzung erst auf Grund der mechanischen Analyse bis in ihre Ursachen und Anfänge verfolgen. Man nennt diese Untersuchungsmethode auch „Physikalische oder mechanische Analyse."

Häufig genügt es, die Thone weniger weitgehend zu zerlegen; man wendet in vielen Fabriken anstatt dieses Apparates den Schlämmtrichter von Schulze an oder trennt die in den Thonen enthaltenen Mineraltrümmer, indem man die Thone anfeuchtet und über Siebe von grösserer und geringerer Maschenweite schlämmt.

Die Fabrikation der Thonwaaren.

Geschichtliches. Die Thonbildnerei und somit die Herstellung von Thonwaaren ist eine der ersten Gewerbsthätigkeiten des Menschen gewesen. Die Fähigkeit der Erde und mehr noch des von den laufenden Gewässern abgesonderten fetten Schlammes, im feuchten Zustande Abdrücke wiederzugeben und sie festzuhalten, ist eine Beobachtung, welche von den jeweiligen Menschen in den frühesten Anfängen ihres Erwachens zum Kulturleben gemacht wird. Diese Eigenschaft der fetten Erden zu Zwecken der Gefässbildnerei zu verwenden, ergibt sich von selbst, sobald das Bedürfniss, Geräthschaften zu haben, vorliegt und wir finden bei allen von der Cultur bis dahin unberührt gebliebenen Völkern, dass sie sich die Plastizität des Thons zur Erzeugung von Gefässen bis zu einer gewissen Vollendung zu Nutze gemacht haben. So finden wir auch heute selbst bei den auf niedrigster Stufe der Entwickelung stehenden Volksstämmen Thongefässe, trotz der bescheidenen Hülfsmittel häufig mit grosser Geschicklichkeit gearbeitet. Anfangs begnügte man sich wohl damit, dieselben nur zu trocknen, sehr bald lernte man es, sie zu brennen, und da sie beim Brennen mit der Holzasche in Berührung kamen und diese zur Verglasung der Oberfläche der Geschirre Anlass gab, so war damit auch der Weg für die Anfertigung glasirter Waaren beschritten.

Schon von den alten Aegyptern (Notizbl. 8. 20) wissen wir, dass sie kunstvoll glasirte Steine und Gefässe mit farbigen Dekorationen, für die Zwecke des Kultus wie des täglichen Gebrauchs bestimmt, gefertigt haben, aber nach prähistorischen Funden zu schliessen, wie z. B. nach den in der Grotte zu Miremont in Frankreich gefundenen Bruchstücken von Töpfen, welche mit den Knochen in dieser Gegend ausgestorbener Thiergattungen untermischt waren, ist der Töpferei ein sehr weit zurückliegender Ursprung beizumessen (Kolbe, Gesch. d. Kgl. Porz.-Man. zu Berlin 1863. 3). Die Assyrer fertigten schon mit verschiedenen Farben ausgelegte Mosaikziegel an, und aus den Gräbern von Babylon und Niniveh wurden kunstgerecht gearbeitete Hohlgefässe und Schüsseln an's Tageslicht gefördert. Auch den Israeliten war die Töpferscheibe und das Glasiren der Thonwaaren bekannt (vergl. Jesus Sirach, Kap. 39, Vers 32) und in Griechenland gibt uns die Ilias Homer's von den Operationen des Töpfers eine Schilderung, „wie er sitzend mit prüfender Hand die Scheibe herumdreht, ob sie auch laufe". Von hoher Vollendung in Form und Ausführung sind die späteren griechischen Vasen; sie zeigen auf hellem Grund dunkle Figuren oder umgekehrt und sind ganz oder theilweise mit Glasuren bedeckt. Die etrurischen Vasen standen zur Zeit des Augustus in Rom in hohem Ansehen, bis die Thongebilde (Kolbe l. c. 25) später von den Gefässen aus kostbaren Stoffen, wie Alabaster, Krystall, Marmor, Onyx und edlen Metallen, in Folge des ungeheuren Luxus verdrängt wurden. Die keramische Industrie wurde auf die Anfertigung der Gebrauchsgegenstände beschränkt und machte in einem etwa siebenhundertjährigen Zeitraum in Europa keine Fortschritte. Im 8. Jahrh. begann bei den Mauren in Spanien, welche nach dem Sturze des Gothenreichs um 711 die Halbinsel besassen, die keramische Kunst wieder zum Leben zu erwachen; von dort aus verpflanzte sie sich weiter nach Italien, wo sie später in der Herstellung der sogen. Majoliken zu hoher Blüthe gedieh. Mit dieser Zeit tritt die keramische Kunst in ein neues Entwickelungsstadium; die arabisch-maurische Töpferkunst legte das Hauptgewicht auf die glänzende, auf farbiger Wirkung beruhende Ausgestaltung der Oberfläche. Obwohl die Anwendung sowohl der durchsichtigen, wie der durch SnO_2 getrübten Gläser bereits seit langer Zeit im Orient bekannt war, gewann sie für Europa erst jetzt durch die Anfertigung jener farbenprächtigen Bauziegel, wie wir sie in den maurischen Moscheen (vor allen Dingen der Alhambra) bewundern, eigentliche Bedeutung. Der röthlichgelbe Ton der Ziegel ist durch eine undurchsichtige Zinnglasur verdeckt, auf welcher die farbigen, meist aus Arabesken, Blumen und Blätterwerk bestehenden, geschmackvoll zusammengestellten Verzierungen angebracht sind. Mit den Mauren zugleich trugen die byzantinischen Griechen zur Hebung der Töpferei in Italien wesentlich bei. Diese Töpferkunst wurde besonders auf der Insel Majorka gepflegt, und der Name „Majolika" ist nichts als eine Abänderung des Namens dieser Insel. Hier nahmen die Fabrikate durch verbesserte Technik und durch kunstvollere Behandlung der Malerei, besonders unter der Pflege des Luca

della Robbia, an Schönheit zu. Das Material des Scherbens (Kolbe l. c. 43) war geschlämmter Töpferthon mit Sand- und Mergelzusatz, und die Glasur bestand aus einem Sn-haltigen Email, welches durch Co_2O_3, CuO, Sb_2O_3 und Mn_2O_3 blau, grün, gelb oder braunviolett gefärbt war. Ausser Luca della Robbia sind nach einander noch Orazzio Fontana und Ginori zu nennen. In Frankreich wurde die Fabrikation emaillirter Thonwaaren fast gleichzeitig gepflegt und von Palissy zu hoher Blüthe entwickelt.

Im 16. Jahrh. wurde auch in Deutschland Majolika fabrizirt. In Nürnberg war es Hirschvogel, welcher die Kunst in Urbino in Italien gelernt hatte und sie von dort nach seiner kunstsinnigen Vaterstadt brachte. Hier wurde die Technik besonders für Krüge und für die Ofenindustrie verwendet. Zu gleicher Zeit blühte die Industrie am Oberrhein in Strassburg und Frankenthal, in Höchst am Main und in Holland (Delft) auf. In Deutschland (Köln) begann man zur selben Zeit auch die Fabrikation des Steinzeugs, wozu die sehr geeigneten Westerwaldthone, die auch heute noch zu demselben Zweck verwendet werden, den Anlass gaben. Die aus diesem Material hergestellten Krüge standen in gutem Ruf und wurden um 1581 bis nach England exportirt. Hier war die Thongeschirrfabrikation noch wenig entwickelt (Kolbe l. c. 60). Unter der Königin Elisabeth tranken sogar die Kavaliere noch aus ledernen Bechern, daher die Franzosen jener Zeit von den Engländern sagten, sie tränken aus ihren Stiefeln. Ein eigentlicher Aufschwung der Töpferei tritt in England auch erst im 18. Jahrh. durch die Arbeiten Chaffers', Pennington's und vor allen Dingen Wedgwood's ein, welch Letzterer die Steinzeugfabrikation zu hoher Vollendung ausbildete.

Eine neue Zeit brach für die Thonwaarenindustrie an durch die Erfindung des Porzellans durch den Deutschen Böttcher 1704. Das erste Böttcher-Porzellan war braun, und erst im Jahre 1709 gelang es ihm, auch weisses Porzellan herzustellen. — In China und Japan war die Fabrikation des Porzellans schon seit Langem zu hoher Blüthe entwickelt. Die ersten Nachrichten über dies Fabrikat drangen nach Europa (Kolbe l. c. 31) durch den Venetianer Marco Polo 1298. Die Portugiesen führten es in der ersten Hälfte des 16. Jahrh. bei uns ein, nachdem es vorher nur als kostbare Seltenheit in die Hände von Königen und Fürsten gelangt war, und später, als sich die Holländer des Handels mit dem Orient bemächtigt hatten, kam es im 17. Jahrh. in ungeheuren Massen nach Europa.

Die Erfindung des Porzellans in China datirt nach neueren umfassenden Untersuchungen Hirth's (Ancient porcelain. A study in Chinese mediaeval industry and trade 1888) [abweichend von früheren Mittheilungen Julien's], die man wohl als zuverlässigste bislang bekannt gewordene Forschungen ansehen darf, ungefähr aus dem Jahr 600 n. Chr. In dieser Zeit regierte die Dynastie Tang (617 bis 907 n. Chr.), es scheinen aus dieser Epoche keine Porzellane mehr vorhanden zu sein, wohl aber kennt man aus der Regierungszeit der nachfolgenden Dynastie Lung (960 bis 1278) noch Porzellane, welche beweisen, dass in China damals schon Seladon-Porzellan fabrizirt wurde. Von den Chinesen hat sich die Fabrikation nach Japan verpflanzt, wo sie selbständig weiter entwickelt worden ist. Dagegen sollen die siamesischen alten Porzellane, sowie die in Persien und Indien gefundenen Fabrikate nach A. B. Meyer (Lung ch'üan-yao oder Altes Seladon-Porzellan. Berlin 1889) ausschliesslich chinesischen Ursprungs sein.

Der Erfindung des echten Feldspathporzellans durch Böttcher war in Frankreich voraufgegangen die Herstellung des Frittenporzellans durch Morin 1695, ein durch Entglasung milchglasartig gewordenes Alkalikalksilikat, zu dessen Anfertigung Réaumur den Anstoss gegeben hatte. Seit Anfang dieses Jahrhunderts ist man auch in Sèvres zur Fabrikation von Hartporzellan übergegangen. Die erste Porzellanfabrik in Europa, für die Anfertigung von Feldspathporzellan aus Kaolin bestimmt, wurde auf der Albrechtsburg zu Meissen 1710 unter Böttcher's Direktion eingerichtet (Kolbe l. c. 82, 136 ff). In Wien wurde 1720 eine zweite gegründet, die 1744 kaiserlich und 1794 durch die Franzosen zerstört wurde. Weiter entstanden Fabriken in Höchst 1740, zu Fürstenberg in Braunschweig 1750 und zu Nymphenburg bei München 1758. Die in Berlin 1750 durch den Kaufmann Wegeli gegründete Fabrik ging 1757 wieder ein, 1761 gründete Gotzkowsky eine neue Fabrik, und aus dieser ging 1763 durch die Erwerbung derselben durch Friedrich den Grossen die Königl. Porzellan Manufaktur zu Berlin hervor, welche noch jetzt gleich der sächsischen Manufaktur ein Staatsinstitut ist.

Ein neues Porzellan wird seit länger als einem Jahrzehent an der Königl. Porzellan-Manufactur zu Berlin hergestellt, ein Weichporzellan, welches nach seinem

Erfinder Seger-Porzellan benannt ist. Im Wesentlichen japanischen Vorbildern nachgebildet, hat es sein Vorbild in technischer Ausbildung durch Seger's Arbeiten weit überflügelt und sich den Stempel der Originalität errungen. Von den älteren französischen Fritten- und den englischen Knochenporzellanen unterscheidet es sich vor allen Dingen dadurch, dass die leichtflüssige Masse nur mit Hülfe von Thon, Quarz und Feldspath hergestellt und die Masse mit der Glasur gleichzeitig gar gebrannt wird.

Eintheilung der Thonwaarenfabrikate. Die verschiedenartige Beschaffenheit der Thone bildet die Grundlage für ihre Verwendung. Ihrem Charakter müssen sich die als Flussmittel und Magerungssubstanzen verwendeten Stoffe, desgleichen der beim Brennen anzuwendende Hitzegrad anpassen. Da das thonige Rohmaterial der ausschlaggebende Faktor bei der Anfertigung aller keramischen Erzeugnisse ist, so verleiht dasselbe ihnen bis zu einem gewissen Grade auch das Gepräge. So werden wir in jedem Scherben, da er als „Thonwaare" immer seinen Schwerpunkt in der Wahrung seiner thonigen Beschaffenheit findet, noch den Charakter des angewendeten Thones erkennen können: in dem Porzellan den edlen Kaolin, in dem Chamottestein den feuerfesten Thon und in der Backsteinwaare den weniger reinen Töpfer- und Ziegelthon.

Hartig (Sprechsaal **1889**. 22. 115) theilt die Thonwaarenerzeugnisse folgendermaassen ein:

A. Unglasirte, undichte und farbig gebrannte Thonwaaren (z. B. Drainröhren, unglasirte Blumentöpfe, Mauerziegel, Terrakotten).
B. Unglasirte, aber lackirte Thonwaaren von undichter, farbig gebrannter Grundmasse (Siderolith, mit Lackfarben bemalte Terrakotten).
C. Unglasirte, undichte weiss gebrannte Thonwaaren (z. B. Thonzellen für galvanische Elemente, Kölner Thonpfeifen).
D. Glasirte Thonwaaren von undichtem, farbig gebranntem Scherben (z. B. glasirte Töpferwaare, Delfter Waare, Fayence, Majolika).
E. Glasirte Thonwaaren von undichtem, weiss gebranntem Scherben (Steingut).
F. Unglasirte, dichte, farbig gebrannte Thonwaaren (Klinker, Wedgwood, Chromolith).
G. Glasirte Thonwaaren von dichtem, farbig gebranntem Scherben (glasirtes Steinzeug).
H. Unglasirte, dichte, weissgebrannte Thonwaaren (Biskuit-Porzellan).
I. Glasirte Thonwaaren von dichtem, weissgebranntem Scherben (z. B. Glasurporzellan).

Wir unterscheiden für unsere Betrachtung folgende Gruppen:

I. Dichte Thonwaaren. Scherben nicht mehr saugend, sondern geschlossen, d. h. gesintert, dicht; Bruch muschelig.

1. Der Scherben ist weiss und durchscheinend, glasirt oder unglasirt.
   a) Hartporzellan.
   b) Weichporzellan.
   c) Biskuitporzellan.
2. Der Scherben ist nicht weiss und fast nicht durchschimmernd bezw. nicht durchscheinend.
   a) glasirt — Steinzeug.
   b) unglasirt — (Wedgwood, Klinker u. s. w.).

II. Poröse Thonwaaren. Scherben saugend, an der Zunge hängend, nicht geschlossen, d. h. porös; Bruch erdig.

1. Der Scherben ist ziemlich klingend.
   a) Der Scherben ist weiss oder nahezu weiss und schwerflüssig (Steingut, feine Fayence);
   b) der Scherben ist gelblich bis röthlich und leichtflüssig.
      α) Glasur undurchsichtig weiss oder gefärbt — Zinnglasur oder ordinäre Fayence.
      β) Glasur undurchsichtig und durchsichtig — Töpferwaare.
2. Der Scherben ist wenig klingend; glasirt oder unglasirt — Ziegelwaare.

I. Die dichten Thonwaaren.

1. Thonwaaren mit weissem und durchscheinendem Scherben.

a) Hartes, echtes oder Feldspathporzellan (pâte-dure).

Allgemeine Eigenschaften. Das Hartporzellan ist eine weisse, bei mässig dicker Scherbenstärke durchscheinende, harte, mit dem Messer nicht ritzbare, gleichartige, klingende Masse. Der Bruch ist muschelig, feinkörnig. Der Scherben besteht aus Kaolin, zuweilen mit weissbrennendem plastischem Thon zur Erhöhung der Bildsamkeit versetzt; je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt der Thone an Feldspath und Quarz werden sie noch weiter mit Feldspath und Quarz als Flussmittel versetzt.

Der Prozess der Porzellanbildung im Feuer ist in erster Linie ein chemischer und etwa folgendermaassen zu denken: In der Garbrandhitze des Hartporzellans, welche je nach der Schwerflüssigkeit der Masse zwischen Kegel 15 und 20 der Seger'schen Skala (schätzungsweise zwischen 1400 und 1500°) liegt, wird die bei dieser T. noch unschmelzbare basische Thonsubstanz ($Al_2O_3 . 2SiO_2 + 2H_2O$) der Kaoline von dem mechanisch in der Porzellanmasse fein vertheilten Feldspath (Orthoklas), dessen Schmelzpunkt dem Kegel 10 der Seger'schen Skala entspricht, und der als Quarz oder Sand beigemengten Kieselsäure in saure Thonerdesilikate umgewandelt. Der Schmelzpunkt dieser bei dem Brennen des Porzellans sich bildenden sauren alkalihaltigen Thonerdesilikate ist ein niedrigerer als derjenige der basischen Thonsubstanz; die T. wird jedoch nicht so hoch getrieben, dass die Silikate zum Schmelzen kommen, sondern nur bis zu dem Grade gebracht und so lange erhalten, dass die Porzellanmasse anfängt zu erweichen. Das hierbei resultirende Endprodukt ist seiner Zusammensetzung nach nicht als eine einheitliche chemische Verbindung, sondern als ein Gemisch von zusammengesetzten Silikaten anzusehen, etwa der Art, dass die Alkalien des in Fluss gekommenen Feldspaths sich auf der einen Seite mit der Thonsubstanz des Kaolins, auf der andern mit der Kieselsäure des Quarzes anreichern. Durch diese Vorgänge ist das Porzellan zu einer dichten, undurchlässigen, durchscheinenden Materie geworden.

Während **Behrens (D. 211. 486; W. J. 1874. 578 mit mikr. Abb.)** bei der mikroskopischen Untersuchung von Porzellandünnschliffen keine gegliederten Stäbchen, sondern nur winzige farblose Kryst. (Belonite) mit durchaus glatten Kanten, die sich nach allen Richtungen hin durchkreuzten, beobachtete, hat Ehrenberg (D. **106**. 322) unter dem Mikroskop einen durchsichtigen Grund und die undurchsichtige Kaolinerde erkannt, letztere in Gestalt von an einander gereihten Kügelchen, welche nach allen Richtungen gekreuzte, in einander gewobene gegliederte Stäbchen bilden. Danach wäre die Transparenz des Porzellans der durchsichtigen glasigen Masse zuzuschreiben, welche den Durchschein gegenüber den undurchsichtigen Thontheilen vermittelt. Thatsächlich besitzen die feldspath- und quarzreichen leichter flüssigen Weichporzellane einen bedeutend höheren Grad von Transparenz als das schwerflüssige thonsubstanzreiche Hartporzellan. Bünzli (Notizbl. **12**. 291) macht bei der Herstellung von Porzellan aus Zettlitzer Kaolin, bestehend aus:

Thonsubstanz	96,55 %
Quarz	2,30
Feldspath	1,15
	100,00 %

geltend, dass der Zusatz von Quarz und Feldspath viel besseren Durchschein bewirke, als der Feldspath allein. Ob dies in vollem Umfange zutrifft, erscheint nach neueren Untersuchungen Seger's (Thonindustrie-Ztg. 1892. **16**. 359) fraglich; derselbe stellte aus Kaolin ohne Quarzgehalt nur durch Zusatz von Feldspath sehr transparente leichtflüssige Biscuitporzellane her. Zweifellos aber ist, dass der Feldspath die Durchscheinbarkeit des Porzellans in weit grösserem Maasse fördert als eine gleichgrosse dem Kaolin zugesetzte Menge Quarz.

Vorbereitung der Rohmaterialien und Herstellung der Masse. Die Kaoline lassen sich nicht ohne Weiteres zur Herstellung von Porzellan verarbeiten. Sie enthalten ausser fein zertheilten Mineraltrümmern meist grobkörnigere Quarz- und Feldspathreste, welche entweder durch Mahlen zu unfühlbaren Theilchen zerkleinert oder durch einen Schlämmprozess entfernt werden müssen. Das Mahlen der ganzen Thonmasse, wie sie aus der Grube kommt, wird wegen des bedeutenden Aufwandes an maschineller Kraft nur unter besonderen Bedingungen in Anwendung zu bringen sein. In den überaus meisten Fällen wird der lufttrockene Kaolin, falls man ihn nicht in geschlämmtem Zustande bezieht, vor der Verarbeitung an Ort und Stelle durch einen Schlämmprozess von den beigemengten grobkörnigen unverwitterten, steinigen Mineralien gereinigt. Das in der Königl. Porzellanmanufaktur zu Berlin übliche Verfahren (Möller, Die neue Bauanlage der Königl. Porzellanmanufaktur. 1873) besteht darin, dass der auf dem Schlämmereiboden gelagerte trockene, einem Schneckengange zugeführte Kaolin, vermittelst einer hölzernen Schnecke fortbewegt, durch einen Rumpf unter gleichzeitigem kontinuirlichem Zufluss von warmem Wasser in die liegenden halbkreisförmigen Schlämmtrommeln gelangt. In der Trommel bewegt sich eine Welle mit 4mal je 6 an den Enden durch Latten verbundenen Armen, welche das Aufrühren der Erde in Wasser bewirken. In einiger Höhe über dem Boden der Trommel findet der Abfluss statt, zunächst in einen kleinen gemauerten Kasten, in welchem die gröberen Theile zurückbleiben; von hier geht der Kaolinschlamm durch gemauerte mäanderartig geführte Rinnen, in welchen der Sand zu Boden fällt und der Schlamm vermittelst eines Schlauches nach den einzelnen Absatzbottichen über ein feines Sieb geführt wird. Die steinernen Rinnen und Absatzbehälter sind mit Cementguss verputzt und geglättet; nachdem sich der Schlamm abgesetzt hat, wird das geklärte Wasser abgehebert und von Neuem Schlamm zugeführt und so fort, bis sich die Gefässe hinreichend gefüllt haben. In manchen Schlämmereien wird das Absetzen der Masse durch Zusatz von wenig Kalkwasser beschleunigt.

Aus den Absatzbottichen wird der geschlämmte Thon in die sogen. Misch- oder Versatzbottiche abgelassen. Die Porzellanmasse der Königl. Porzellanmanufaktur besteht im Wesentlichen aus dem geschlämmten (ca. 25 % feinen Sand enthaltenden) Sennewitzer Kaolin und Feldspath im Verhältniss von 100 Gew.-Thle. Kaolin zu 30 Gew.-Thln. Feldspath. Zu gewissen Gegenständen, grossen Schüsseln, Vasenkörpern u. dergl., erhält die Masse einen Zusatz von feuerfestem plastischem Thon, der die Masse bildsamer macht, aber der weissen Farbe der gebrannten Waare keinen Eintrag thut. Der feldspathreiche Kaolin von St. Yrieux bedarf nur eines Zusatzes von gemahlenem Quarz; in manchen Fabriken setzt man eine geringe Menge (bis zu 6 Gew.-%) $CaCO_3$ zu. Bemerkenswerth ist die neue Porzellanmasse von Deck: Porcelaine grosse (D. 1890. **276**. 272) für Vasen u. dergl.; dieselbe ist Feldspathporzellanmasse mit einer beträchtlichen Menge halbfein gemahlenen Sandes, durch dessen Zusatz die Schwindung und dadurch die Neigung zu reissen vermindert wird. Zuweilen wird dies auch durch Zusatz feingemahlener gutgebrannter Scherben erreicht. —

Die Zerkleinerung des zur Porzellanfabrikation verwendeten Feldspaths bezw. Quarzes findet zunächst auf einem Kollergang mit um-

laufenden Granitsteinen auf einer festliegenden Bodenplatte von Granit statt. Vielfach wird anstatt der Granitläufer die Bodenplatte angetrieben; in letzterem Falle ist die Antriebskraft geringer. Der Quarz wird immer (an manchen Orten auch der Feldspath) durch vorheriges Calciniren und Abschrecken mürbe gemacht. Das bis zur Feinheit von Grieskörnern zerdrückte Mahlgut wird auf Mühlen zu Pulver gemahlen; als solche sind jetzt fast allgemein die von dem Schweden Alsing erfundenen Mahltrommeln, welche sich um eine horizontale Achse drehen, in Gebrauch. Gegenüber den früheren Nassmühlen (Schleppmühlen) sind die Alsing-Trommeln sowohl in Bezug auf Kraftverbrauch wie auf vollkommenere Leistung ein erheblicher Fortschritt. Hinsichtlich des Mahlgutes ist zu bemerken, dass erstere ein scharfkantiges, letztere ein rundes Korn liefern. Mühlen von mittlerer Grösse bestehen aus einem starkem Eisenblech-Cylinder von 1,3 m Durchmesser bei einer Breite von 1 m; das Innere, auch die durchgehende Achse, ist mit Holz ausgekleidet, welches mit einem Futter von etwa 3 cm starken Porzellanplatten belegt ist. Der Cylinder wird mit 3,5 Ctr. runden Flintsteinen und eben so viel Mahlgut gefüllt. Die Zahl der Touren ist je nach der Grösse der Trommeln verschieden; die Mühle liefert täglich 2 Chargen Feldspath. Die ersten derartigen Apparate waren auf der Aluminia (Steingutfabrik, verbunden mit der früheren Königl. Porzellanfabrik) in Kopenhagen seit 1870 in Gebrauch.

Die geschlämmten Kaoline sind nur in den seltensten Fällen als vollkommen reine Thonsubstanz anzusprechen; man kann deshalb nicht ohne Weiteres den einen für den anderen substituiren; so enthalten nach den Untersuchungen von Seger (Türrschmiedt's Notizblatt **12**. 251) in geschlämmtem Zustand die Kaoline von:

	Thonsubstanz	Quarz	Feldspath
Ledez	86,27	5,08	8,65
Kottiken	87,41	6,40	6,19
Zettlitz	96,55	2,30	1,15
Sennewitz ungefähr:	72,50	27,50	—

Nach Untersuchungen des Verf. enthält der kaolinähnliche Oberjahnaer Steingutthon, bis zu einer Maximalkorngrösse von 0,01 mm Durchmesser geschlämmt (Thonind.-Ztg. 1891. 15. 34):

Thonsubstanz	45,50 %
Quarz	52,08
Feldspath	2,42
	100,00 %

Für die Herstellung der Masse ist es daher durchaus erforderlich, die empirische Zusammensetzung des Schlämmgutes zu kennen. Die Porzellanmasse der Königl. Porzellanmanufaktur zu Berlin (aus 100 Thln. geschlämmtem Kaolin von Sennewitz und 30 Thln. Feldspath gemischt) berechnet sich unter Zugrundelegung obiger rationeller Analyse des Sennewitzer Kaolins auf:

Thonsubstanz	55,00 %
Quarz	22,50
Feldspath	22,50

Würde man anstatt des Sennewitzer Kaolins in der Voraussetzung, dass der geschlämmte Zettlitzer Kaolin dieselbe Zusammensetzung hätte, ohne Weiteres jenen einführen, so würde die Masse folgende Zusammensetzung zeigen:

Thonsubstanz	74,3 %
Quarz	1,7
Feldspath	24,0

Da der Massebrei nicht immer die gleiche Konsistenz haben kann, so bestimmt man entweder durch Eintrocknen eines gewissen Quantums desselben oder besser durch Wägen von Schlammproben die Trockensubstanz des Breies (vergl. Herzog, Thonind.-Ztg. 1877. **1.** 384), indem man ihn in tarirten, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Flaschen von 200 ccm Inhalt und von bekanntem Gewicht wiegt. Das Mischen der Masse wird lediglich durch Umrühren mit einer hölzernen Krücke besorgt, indem der trocken abgewogene, feingemahlene und gesiebte Feldspath (bezw. Quarz) in kleinen Portionen auf den Brei gestreut wird. Ist der Brei hinreichend eingedickt, so findet bei dem nahezu gleichen SG. der zu mischenden Stoffe keine Entmischung statt.

In der Königl. Porzellanmanufaktur wird die durchgerührte fertige Masse in höher gelegene Gefässe gepumpt und von da aus in die Absatzbottiche entlassen; auf diesem Wege passirt die Masse noch zweimal feine Siebe, welche, abgesehen davon, dass sie die Mischung befördern, Unreinigkeiten, z. B. von den Krücken etwa abgeriebene Holzsplitterchen, zurückhalten.

Nachdem sich die Masse hier weiter abgesetzt hat, hebert man (zuweilen unter Zusatz von wenig Kalkwasser) nach dem Klären das Wasser ab und entfernt den Rest desselben durch Anwendung von Druck so weit, dass die Masse einen knetbaren Brei bildet. Früher bediente man sich, falls die Massen nicht durch Zuführung von Wärme eingedickt wurden, wodurch sie an Plastizität verlieren, in den meisten Fällen der Schrauben- bezw. Hebelpressen. Der möglichst dick angemachte Massebrei wird in starke Hanfsäcke gebracht und diese schichtet man zu mehreren neben einander auf. Das Abpressen des Wassers geschieht zuerst unter Anwendung geringen Druckes, allmählich wird derselbe gesteigert. Die Schraubenpressen haben den Nachtheil, dass sich ihre Wirkung in dem Maasse, als das Wasser abläuft, verringert. Die Hebelpressen üben einen gleichmässigen Druck, erfordern aber eine starke Fundamentirung. Das Abpressen der Masse in Presssäcken, welche im Verhältniss zu ihrem Inhalt eine geringe Oberfläche haben, liefert bei plastischeren Massen keinen gleichmässig entwässerten Kuchen, da der Brei an den Wänden des Hanfsackes sich sehr bald so stark verdichtet, dass das Wasser aus dem Innern nicht mehr entweicht. Die Schrauben- bezw. Hebelpressen werden auf einmal mit etwa 40 bis 50 Säcken zu je 6 bis 8 Kilo Masse beschickt.

In neuerer Zeit hat sich fast überall die Filterpresse eingebürgert; dieselbe besteht aus einem System dünnwandiger Filterkammern, welche zwischen einem feststehenden und einem beweglichen Kopfstücke mittelst einer Verschlussschraube eingespannt werden. Die Masse tritt in die Kammern mit einem Wassergehalt von ungefähr 40 bis 50 % ein, und wird in denselben auf etwa 25 % Feuchtigkeitsgehalt abgepresst.

Die Pressen arbeiten meistens unter Hochdruck; ihre Leistungsfähigkeit geht bei 10stündiger Arbeitszeit bis zu 18500 kg. Vorzügliche Pressen liefern Dehne in Halle a. S. und Schütz in Wurzen in Sachsen.

Die Masse wird den Pressen in Fällen, wo der Brei nicht zu fett und schon ein geringer Druck ausreichend ist, aus dem höher gelegenen Absatzbottich (mit 5 bis 10 m Gefäll) zugeführt, bei fetten, plastischen Massen dagegen unter Anwendung einer Membranpumpe, die so eingerichtet ist, dass der Brei mit den Kolben nicht in Berührung kommt. Der Brei ergiesst sich in die einzelnen Kammern zwischen die Filtertücher. wobei durch den Druck der Pumpe die Abscheidung des Wassers, welches aus Kanälen abläuft, bewirkt wird. Nach beendigter Pressung werden die Kuchen mit den Rahmen aus der Presse gehoben und in den Lagerkeller gebracht.

In vielen Fabriken, in denen man sich die Kostspieligkeit grosser Lagerkeller nicht gestatten kann, wird die Masse, frisch wie sie von der Filterpresse kommt, verarbeitet. In allen grösseren Etablissements aber lässt man die Masse eine Zeitlang in feuchten Kellern lagern, wo dann, oft unter Zusatz von Jauche u. dergl., eine Art Fäulniss eintritt. Man packt die Kuchen in etwa meterhohen Schichten auf einander und überlässt sie möglichst lange, oft ein Vierteljahr lang sich selbst. Durch das Faulen wird die Masse erfahrungsgemäss gleichmässiger und leichter verarbeitbar. Besonders lange sollen die Chinesen das Lagern ausdehnen (nach Erdmann's Journal 52. 505 bis zu 100 Jahren?). Die Veränderungen, welche mit der Masse während des Faulens vorgehen, werden nach Salvétat durch FeS bewirkt. Nach diesem Forscher lässt sich gleichzeitig der Geruch von H_2S wahrnehmen. FeS oxydirt sich bei der Verarbeitung an der Luft zu Sulfat und wird beim Abarbeiten mit dem Schwamm weggewaschen. Nach Brongniart beruht der wesentliche Einfluss des Faulens auf einer durch die Zersetzung der organischen Substanzen des Thones bewirkten gegenseitigen grösseren Annäherung und mechanischen Vertheilung der kleinsten Theilchen, indem sich durch die Fäulniss Gase bilden, die alle Theile in fortwährender Bewegung halten. Eine sehr interessante Erklärung für die Zunahme der Plastizität der Massen durch längeres Lagern gibt neuerdings Seger (Thonind.-Ztg. 1891. **15.** 813; Ch. Z. Rep. 1891. **15.** 312), gestützt auf folgende Beobachtung. Versetzt man einen Porzellanmassebrei (dies findet selbstverständlich auch bei allen anderen Thonmassen statt), welcher so steif ist, dass ein hineingestellter Glasstab nicht umsinkt, mit wenig Lsg. von NaOH, Na_2CO_3 oder Wasserglas bis zur schwach alkalischen Reaktion, so wird derselbe erheblich dünner. Ein grosser Theil der darin vorhandenen Magerungsmittel (Quarz und Feldspath) fällt rasch und fest gelagert zu Boden und die darüber stehende Flüss. klärt sich ausserordentlich langsam. Säuert man den Brei dagegen mit einigen Tropfen HCl oder Essigsäure an, so steift sich die Masse so an, dass man das Glas umkehren kann, ohne dass der Thonbrei ausfliesst. Die Masse ist erheblich plastischer geworden, während die alkalisch gemachte Masse völlig unbildsam geworden ist. Die Zunahme der Plastizität bei lange gelagerten, „gefaulten“ Massen erklärt sich dementsprechend; das in frisch bereiteten Massen vorhandene Wasser reagirt stets alkalisch, weil die Thonerde die alkalischen Salze, welche bei der Verwitterung des Feldspaths entstehen, energisch

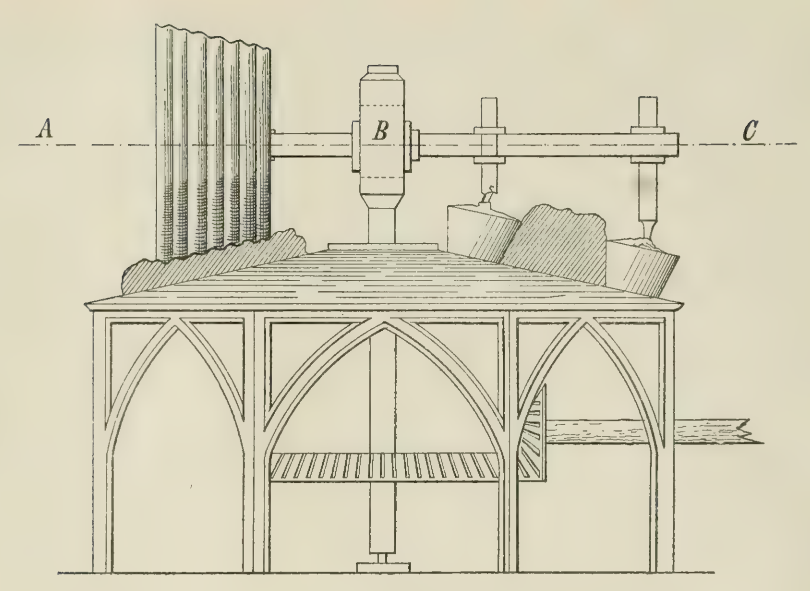


Fig. 172 a. Seitenansicht.

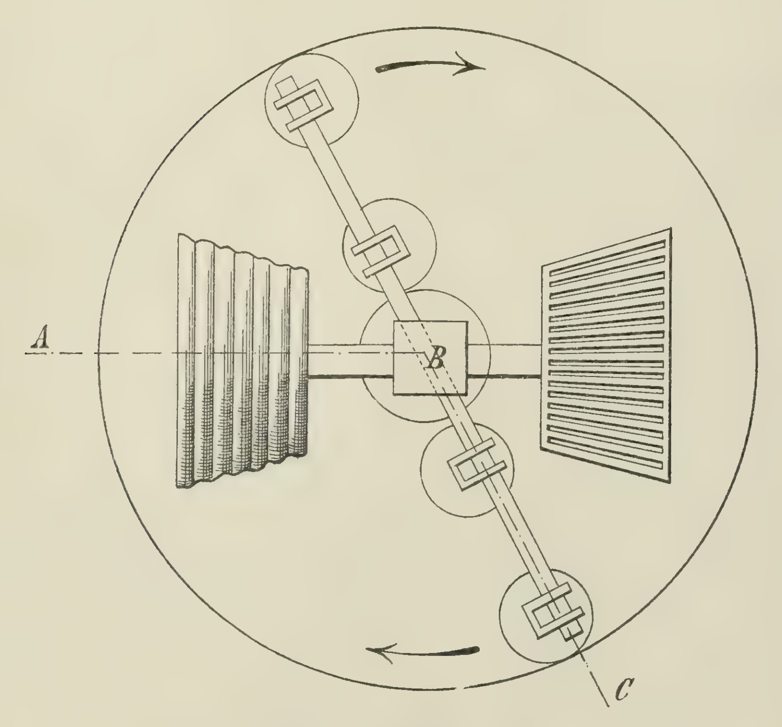


Fig. 172 b. Ansicht von oben.

Tritschler's Masseknetmaschine.

absorbirt. Das zur Massebereitung verwendete Brunnenwasser geht in Folge seines Gehaltes an organischen Stoffen allmählich in faulige Gährung über und erhöht in Folge seiner sauren Reaktion die Bildsamkeit der Masse. Will man das längere Lagern der Masse umgehen, so kann man den Massebrei etwas ansäuern.

Wenn die Masse in Arbeit genommen werden soll, so sticht man mit Holzspaten nicht allzu dicke Spähne ab, aus welchen durch Kneten und Schlagen zuerst alle Luftbläschen zu entfernen sind. Diese Vorarbeit muss mit grösstmöglicher Sorgfalt ausgeführt werden, damit eine möglichst vollkommene Homogenität der Masse erzielt wird. Ein fertig geschlagener Masseballen von etwa 20 kg darf beim Durchschneiden mit Messingdraht keine Löcher oder Höhlungen mehr zeigen. Eine Knetmaschine, erbaut von Tritschler in Limoges, homogenisirt die Masse in bester Weise und ist in vielen Fabriken in Gebrauch.

Auf einem etwa 1 m hohen eisernen Tisch von etwa 2 m Durchmesser, dessen schwach ansteigende Oberfläche mit Zink bekleidet ist, drehen sich ähnlich wie die Steine eines Kollergangs zwei schwach konische, geriffelte Walzen von etwa 60 bezw. 80 cm Durchmesser und 45 cm Breite. Die Masse wird durch dieselben zu einem breiten Kuchen ausgearbeitet; durch einen senkrechten Schlitz in der Antriebsachse können sich die Walzen etwas heben und senken. Schräg gegen ihre Achse ist eine zweite Achse durch die Antriebswelle geführt, an welcher je zwei Walzenpaare von 20 bezw. 25 cm Durchmesser und 17 cm Höhe an vertikalen Achsen laufen. Sie drücken den Massestreifen wieder zusammen und besorgen mit den beiden grossen Walzen ein fortgesetztes Kneten und Durcheinanderarbeiten der Masse (Fig. 172 a und b). Die Walzen machen 10 bis 12 Umdrehungen in der Minute und liefern stündlich 2 bis 3 Chargen zu je etwa 3 Ctr. Masse.

Die Massen werden immer mit grösstmöglicher Gleichmässigkeit zusammengesetzt; es ist daher nöthig, jede neue Thonsendung nach dem Schlämmen einer rationellen Analyse zu unterwerfen, um danach den Zusatz von Feldspath und Quarz einzurichten. Dadurch ändert sich der Versatz natürlich nur innerhalb enger Grenzen, ohne der Plastizität und Schwindung der Masse Eintrag zu thun.

Eine Abänderung in der Zusammensetzung des Massenversatzes würde, abgesehen davon, dass auch die Schwindung, der Durchschein und die Formbarkeit der Masse eine andere werden würde, auch eine Aenderung in der Zusammensetzung der Glasur bedingen.

Zusammensetzung der Masse. Die Zusammensetzung des Hartporzellans schwankt zwischen 40 und 66% Thonsubstanz, 40 und 12% Quarz bei etwa 15 bis 30% Feldspath, theilweise unter geringem Zusatz von $CaCO_3$ (bis zu 6%). Allerdings kommen Abweichungen über diese Grenzwerthe hinaus vor, wenn aber der Thonsubstanzgehalt unter 40% sinkt, so nimmt die Feuerbeständigkeit der Waare erheblich ab und damit treten auch andere Eigenschaften (z. B. die Widerstandsfähigkeit gegen schnellen Wechsel der T.) in den Hintergrund, welche dem Hartporzellan eigenthümlich sind.

Nachstehend geben wir die Zusammensetzung verschiedener Hartporzellane nach Seger (Thonind.-Ztg. 1880. 4. Nr. 18, 19):

Zusammensetzung verschiedener Hartporzellane.

a) Chemische Zusammensetzung.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Kieselsäure	52,94	64,28	64,52	64,32	60,42	60,53	65,61	66,00	65,79	66,97	63,48	63,95	74,53	71,31	66,78	65,17	63,07
Thonerde	28,91	23,49	22,07	23,64	26,47	26,37	23,07	22,59	23,51	20,92	25,00	25,59	16,09	19,74	22,70	23,63	24,67
Eisenoxyd	0,48	0,87	0,97	0,83	0,52	0,75	0,65	0,36	0,31	0,64	0,51	0,69	1,03	0,73	0,55	0,51	0,59
Kalk	3,99	1,77	2,10	0,86	1,37	0,69	0,80	1,68	1,59	2,06	1,06	Spur	0,06	0,17	0,97	1,09	—
Bittererde	0,17	Spur	Spur	Spur	—	Spur	Spur	—	—	Spur	—	0,54	0,25	—	Spur	Spur	0,40
Kali	1,70	1,11	1,35	2,66	2,75	2,95	2,94	2,71	2,01	2,75	2,26	2,07	4,37	4,04	1,07	2,92	} 4,25
Natron	0,68	3,07	3,13	1,82	1,60	1,45	2,72	1,80	1,73	0,41	1,19	0,98	1,19	0,10	1,51	0,90	
Wasser	9,12	5,48	5,60	5,98	7,19	6,39	4,50	5,59	5,89	5,43	6,76	6,26	2,83	4,01	6,07	5,98	7,00
Kohlensäure	2,48	0,69	0,57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,55	0,70	—
b) Empirische Zusammensetzung.	100,47	100,76	100,31	100,11	100,32	99,12	100,29	100,73	100,83	100,68	100,26	100,53	100,35	100,10	100,20	100,90	99,98
Thonsubstanz . . .	66,37	42,05	42,23	45,47	54,36	56,30	39,03	42,84	47,35	40,45	56,18	57,92	32,29	49,44	51,87	51,97	54,92
Quarz	12,05	19,50	22,64	21,17	19,24	20,21	19,28	27,02	26,64	30,91	27,21	26,06	40,91	45,36	29,62	24,50	23,52
Feldspath	15,11	36,84	33,84	33,36	26,40	23,49	41,69	30,14	26,01	25,23	16,61	16,02	26,80	5,20	17,26	21,93	21,56
Kohlensaurer Kalk	6,47	1,61	1,29	—	—	—	—	—	—	3,41	—	—	—	—	1,25	1,60	—

1 Sèvres, Servicemasse; 2 J. Pouyat, Limoges (pâte supérieure); 3 ders. (p. ordinaire); 4 L. Sazerat, Limoges (p. supérieure); 5 ders. (p. ordinaire); 6 ders., Masse für schweres Porzellan; 7 J. Guérin und Comp., Limoges (p. supérieure); 8 dies. (p. ordinaire); 9 dies. (p. pour figures); 10 Hache und Pepin (p. supérieure); 11 Schalleur, Vierzon, Masse für schweres Porzellan; 12 Société anonyme de Hal, Belgien, Masse für schweres Porzellan; 13 und 14 Japanische Massen; 15 und 16 Karlsbader Massen; 17 Masse der Königl. Porzellanmanufaktur, Berlin.

Von diesen Porzellanen stehen die Limoger Massen von J. Pouyat in Bezug auf Farbe und Durchschein obenan. Die Porzellane 13 und 14 von Japan weichen sehr von den europäischen Hartporzellanen in ihrer Zusammensetzung ab und dürften wohl kaum noch als Hartporzellan anzusprechen sein.

Auf Grund der Gewichtsverhältnisse zwischen Thonsubstanz, Quarz- und Feldspath unterscheidet Seger (Thonind.-Ztg. l. c.) vier Abtheilungen:

1. Massen mit sehr hohem Gehalt von Thonsubstanz, aber geringem Quarz- und Feldspathgehalt, dabei eine Ergänzung der Flussmittel durch einen erheblichen Zusatz von $CaCO_3$. Masse von Sèvers;

2. Massen mit sehr hohem Feldspathgehalt (bis über 40% hinausgehend), welcher zum Theil noch in seiner Wirkung durch einen kleinen Zusatz von $CaCO_3$ verstärkt wird, mit einem mässigen Quarz- und relativ geringen Gehalt an Thonsubstanz. Bessere Massen von Limoges und Vierzon;

3. Massen mit höchstem Quarzgehalt und geringem Gehalt an Thonsubstanz bei mittlerem bis hohem Feldspathgehalt. Massen von Japan;

4. Massen mit hohem, etwa die Hälfte des Ganzen betragendem Gehalt an Thonsubstanz und mittlerem bis niederem Quarz- wie Feldspathgehalt, der letztere zum Theil durch eine geringe Menge $CaCO_3$ vertreten. Diese Abtheilung umfasst die für schweres Porzellan bestimmten Massen der Fabriken von Limoges, Vierzon und Hal, das Berliner Porzellan und das Karlsbader mit einem etwas grösseren Quarzgehalt, als das vorhergehende.

Derartig verschieden zusammengesetzte Massen lassen sich nicht vermittelst ein und desselben Kaolins herstellen. Je kürzer die Thonsubstanz des Kaolins ist, desto weniger, je fetter, desto mehr Magerungsmittel (Quarz, Feldspath u. s. w.) können ihr zugesetzt werden; daraus ergibt sich, dass z. B. für thonsubstanzreichere Porzellane weniger fette Kaoline verarbeitet werden können, während für Massen mit hohem Feldspath- und Quarzgehalt entweder kurze Kaoline mit fetterem Thon plastisch gemacht werden oder fettere Thone ausgewählt werden müssen, um eine formbare Masse herzustellen (vergl. Seger-Porzellan).

Von den oben citirten Massen besitzt die Masse Nr. 13 (aus Japan), trotz des hohen Gehaltes an Magerungsmitteln (67,71%), die höchste Plastizität, es ist daher kaum anzunehmen (Seger, Thonind.-Ztg. 1880, 4, Nr. 19), dass für die Zusammensetzung derselben ein eigentlicher Kaolin, sondern vielmehr, dass dafür ein wirklicher plastischer Thon verwendet worden ist, denn eine Massenkomposition von etwa nur 33% Zettlitzer Kaolin als bildsamem Material würde kaum noch verarbeitungsfähig sein.

Das Formen des Porzellans. Das Formen der Thonwaaren, soweit aus denselben ovale oder runde Gegenstände gearbeitet werden sollen, geschieht schon seit den ältesten Zeiten auf der Töpfer- oder Drehscheibe. Dieselbe war schon den alten Aegyptern um 1900 v. Chr. und ebenso den Israeliten bekannt (vergl. Jesus Sirach Cap. 39).

Man unterscheidet a) Drehscheiben, welche der Arbeiter selbst oder bei grösseren Gegenständen unter Beihülfe eines Anderen bewegt, und b) solche, welche durch Maschinenkraft betrieben werden.

Die einfachste Art der Drehscheiben für Handbetrieb ist folgende: Auf einer senkrechten eisernen Achse *A*, welche unten in einem eisernen Zapfenlager ruht, ist oben eine wagerechte hölzerne Scheibe *S* befestigt, auf welcher die Masse gedreht wird. An ihrem unteren Ende trägt die Achse eine schwere hölzerne Trittscheibe *T*, welche die Stelle eines Schwungrades vertritt. Die zu formende Masse wird meistens nicht direkt auf der oberen Holzscheibe geformt, sondern auf einer Gypsunterlage, die mittelst Schlicker auf der oberen Scheibe befestigt wird. Bevor der Dreher an das Verarbeiten der Masse geht, welche ihm in Ballen von bestimmtem Gewicht aus dem Lagerkeller zugewogen wird, knetet er dieselbe durch Schlagen, Zerschneiden mit einem Messingdraht und Hin- und Herwerfen auf einer Granitplatte so lange, bis die Masse auf der Schnittfläche keine Luftblasen mehr zeigt. Dann

bringt er die nöthige Menge auf die Scheibe, versetzt mit dem Fusse die Trittscheibe in schnelle Drehung, formt mit den Händen unter Benetzen mittelst Wasser die Masse zu einem Kegel, sogen. Hubel, drückt sie mit der Handfläche wieder nieder, zieht durch Gegendruck an den Seiten wieder einen Kegel auf, setzt die Daumen in den oberen Theil des Kegels ein und treibt ihn zu einer Hohlform zwischen Daumen und Zeige-, dann zwischen Zeige- und Mittelfinger aus einander. Je nachdem man Teller, Schalen oder Hohlgefässe arbeiten will, macht man weite Kuchen oder engere Hohlformen. Ist die Form fertig gestellt, so schneidet der Dreher das gefertigte Stück mit Hülfe eines feinen Messingdrahtes von der Scheibe ab. Die Teller werden nun auf erhabene Gypsformen fest aufgedrückt (überformt) und dann mittelst einer Horizontalschablone *H* auf die geeignete Scherbenstärke gebracht (vergl. die nebenstehende Fig. 173).

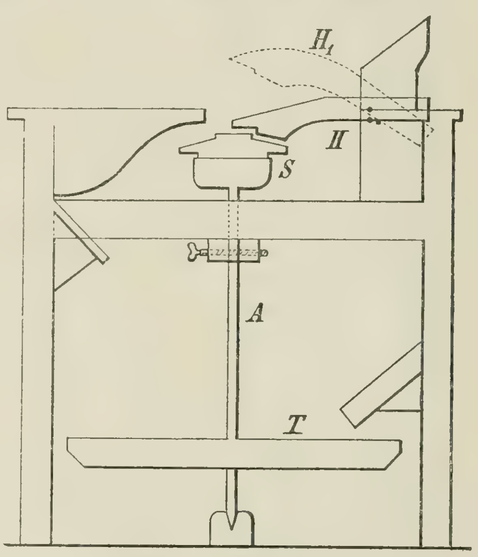


Fig. 173. Töpferscheibe.

Für Hohlgefässe wird der Thonkuchen in eine Gypsform eingedrückt und eingeformt, so dass diese ihn rings umgibt, und nun bringt man das Gefäss mit einer vorher auf die Wandstärke eingestellten, senkrecht geführten Schablone gleichfalls auf die beabsichtigte Scherbenstärke.

Das Aufdrehen, besonders das Einpressen in die Hohlformen und das Ausarbeiten erfordern grosse Kraft und Gewandtheit; bei grossen Gegenständen kann der Dreher die Scheibe daher nicht auch noch selbst bewegen, vielmehr setzt sie ein Gehülfe durch Verbindung mit einem von ihm gedrehten vertikalen Schwungrad in Bewegung.

Nach einiger Zeit löst sich durch die Abgabe von Wasser an den Gyps der aus dem weichen Thon geformte Gegenstand von der Form los, er schwindet, so dass man ihn bei geeigneter Festigkeit aus derselben entfernen kann. Man nimmt ihn sorgfältig von der Form herunter (bei Tellern), indem man in die Mitte des Tellers ein der Höhe des Fusses entsprechendes Stückchen weiche Masse legt (damit der Boden nicht einsinkt) und den Teller durch Umstülpen auf eine flache Gypsplatte setzt. Bei Hohlgegenständen entfernt man, nachdem sie einige Festigkeit bekommen haben, die Form und lässt die Körper an der Luft weiter trocknen. Sobald man sie ohne Gefahr zwischen die Hände nehmen kann, setzt man sie (besonders grosse Gegenstände) auf eine mit einem Stück Papier belegte Gypsplatte, damit die Schwindung durch das mitrutschende Papier gefahrloser (ohne Reissen) vor sich gehen kann.

In vielen Fabriken wird der Trockenprozess durch künstliche

Wärme (aus den abkühlenden Oefen) in Trockenschränken beschleunigt. Dieselben befinden sich in unmittelbarer Nähe der Drehscheiben und werden von warmer Luft durchstrichen. In ihrer Mitte steht eine vertikale, sich langsam drehende Achse, an welcher fächerartig angebrachte breite Zacken befestigt sind, auf die man die zu trocknenden Gegenstände direkt oder auf Gypsplatten stellt. Grosse Gegenstände müssen sehr langsam getrocknet werden. Man belegt sie zuerst mit feuchten Tüchern und schützt sie vor Luftzug.

Beim Trocknen verliert der in der Masse befindliche Thon das hygroskopische Wasser. Gleichzeitig zieht er sich dabei zusammen und schwindet. Die Schwindung ist aber schon beendet, bevor der Thon alles hygroskopische Wasser verloren hat (Aron, Notizbl. 1873. 9. 167 ff.). Dieses Schwinden der Masse erfolgt nach allen Dimensionen in gleichem Verhältniss. Bei unregelmässigem und zu schnellem Trocknen reisst die Masse in Folge von ungleicher Spannung oder sie verzieht sich, wirft sich. Das letztere findet besonders leicht bei sehr fetten plastischen Thonen und bei zu fein gemahlenen Massen statt, welche sich beim Verdunsten des Wassers an der Oberfläche mit einer wenig durchlässigen festen Haut bedecken; letztere beeinträchtigt das Verdunsten des Wassers aus den inneren Schichten, zieht sich stärker und schneller zusammen als der Kern des Scherbens und übt auf diesen einen Druck aus; dabei zerreisst die Oberfläche und weiter allmählich der Scherben meist in seiner ganzen Stärke. Die Schwindung ist je nach der Art und verschiedenen Stärke des Scherbens sehr ungleich und das Stück verzieht sich.

Nach völligem Trocknen wird der Gegenstand überarbeitet, mit Sandpapier abgerieben und mit Leder und einem feuchtem Schwamm durch Abdrehen auf der Scheibe geglättet. Durchbrochene Sachen zeigen, wenn sie aus der Gypsform kommen, die Durchbruchflächen vertieft und werden in lederhartem Zustand ausgeschnitten.

Die mit Maschinenkraft angetriebenen Scheiben sind im Prinzip ebenso gebaut wie diejenigen mit Fussbetrieb. Die Drehung der Scheibe wird dadurch beschleunigt oder verlangsamt, dass der Triebriemen auf langen konischen, verkehrt gegen einander gestellten Wellen läuft oder dadurch, dass man gegen eine auf der Hauptwelle der Maschinenscheibe befestigte mittlere Scheibe einen Hemmschuh drückt. Letztere Vorrichtung sieht man in böhmischen Fabriken vielfach in Anwendung.

Die Maschinenscheiben sind der Quantität nach ungeheuer leistungsfähig; meistens arbeiten zwei Dreher mit einem Lehrling als Zuhelfer zusammen; der letztere bereitet die Tellerkuchen soweit vor, dass die Dreher dieselben nur auf die Gypsform zu legen, anzudrücken und überzuformen haben. Der Qualität nach stehen die auf der Maschinenscheibe gedrehten Teller nicht unbedingt gegen die auf der mit dem Fusse bewegten Scheiben zurück, sobald auf die Vorbereitung der Kuchen grösstmöglichste Sorgfalt verwendet wird. Da es wesentlich für die Güte der herzustellenden Teller ist, dass diese Kuchen eine stets gleichmässige Dicke haben, so werden sie am besten auch auf mechanischem Wege und nicht durch Aufdrehen und Abschneiden von einem Hubel hergestellt; der Zuhelfer bedient sich bei der mechanischen Vorbereitungsmethode einer schablonenartigen Vorrichtung, welche Kuchen von stets gleicher Stärke liefert.

Wirthschaftliches. Auf einer Maschinenscheibe stellen zwei Arbeiter mit einem Lehrjungen als Zuhelfer in 10 Arbeitsstunden 800 bis 1000 Teller her, während man bei Handarbeit nur 100 Teller auf den Tag und Arbeiter rechnen darf. Zahlt man bei Handarbeit für 100 gut gearbeitete Teller 4 Mk., und bei Maschinenbetrieb 1,50 Mk. bis 2 Mk., so ergiebt sich zu Gunsten des Maschinenbetriebes ein Gewinn von 50 bis 63 %. Dieser Gewinn wird durch die Kosten für das Abrunden der Ränder, für das Schlagen der Masse, für die Betriebskraft und die Amortisation des Kaufpreises der Maschine, soweit sie hierfür in Rechnung zu stellen ist, nicht wett gemacht. Steht Wasserkraft zur Verfügung, so stellt sich das Verhältniss für die Maschinenarbeit noch günstiger.

Gewisse Gegenstände werden unabhängig von der Drehscheibe angefertigt, z. B. Fliesen. Man formt die Fliesen entweder in Gypsformen oder man rollt die Masse zu Kuchen aus und schneidet die Fliesen aus denselben. Das Formen in der Gypsform hat den Nachtheil, dass der Gyps in der Mitte der Platte weniger stark als an den Kanten saugt, in Folge dessen werfen sich die Platten leichter als die ausgerollten. Zur Herstellung der letzteren wird die Masse mit einer Messingwalze, die auf Hölzern von bestimmter Dicke läuft, zu Kuchen von geeigneter Stärke ausgerollt. Um diese Kuchen von der Unterlage (Granit oder Schiefer) abheben zu können, legt man ein nasses, straff geglättetes Leinentuch unter die auszuwalzende Masse. Nach genügender Glättung der Oberfläche zerschneidet man die Kuchen nach einer aufgelegten Schablone auf die nöthige Grösse der Fliesen und trocknet letztere auf Gypsplatten. Zur Vermeidung des Werfens legt man die Fliesen meistens zwischen zwei Gypsscheiben. Vortheilhafter ist es, die Fliesen in Strangform auszupressen, den Strang zu zerschneiden und die Platten in halbtrockenem Zustand auf Kniehebel- oder Spindelpressen nachzupressen; dann werden dieselben über einander geschichtet und langsam getrocknet. Ueber das Pressen mit Maschinenkraft unter Anwendung halbtrockener Masse vermittelst hydraulischer Pressen wird weiter unten bei der Herstellung der Fliesen nach Mettlacher Art berichtet werden.

Hohlgegenstände, auch grössere Flachgegenstände, werden vielfach und mit Vortheil durch Giessen hergestellt. Man bestreicht die Gypsform mit dünnflüssiger Masse und giesst sie darauf mit ebensolcher breiartigen Masse aus; nach einiger Zeit, wenn der Scherben stark genug ist, lässt man, z. B. bei Tassen u. dergl. Geräthschaften, die Masse herauslaufen oder giesst sie aus, während man sich bei Flachgeräthen besonderer Doppelformen bedient, welche ein Zurückgiessen der Masse nicht erforderlich machen, es aber gestatten, die Böden der Geschirre etwas stärker herzustellen. Man hat es dabei völlig in der Hand, den Gegenstand dünn- oder dickwandig zu machen.

Bei der Herstellung der Giessmassen ist besonders darauf grosses Gewicht zu legen, dass sie keine Luftblasen oder Knötchen enthalten; seit Alters setzt man den Giessmassen Soda oder andere Alkalien bis zu einem geringen Grade zu, weil dadurch die Massen zum Giessen geeigneter werden; die Formen müssen aus locker gegossenem, schnell saugendem Gyps angefertigt sein. Nachdem der gegossene Gegenstand lederhart geworden ist, entfernt man die Keilform und setzt etwaige Verzierungen, die man für sich allein angefertigt hat, mit dünnflüss. Masse, sog. Schlicker, an. Nach dem Trocknen wird der ganze Gegenstand abgedreht und überarbeitet.

Gewisse Porzellanarbeiten werden freihändig angefertigt; hierher

gehört die Blumenfabrikation. Die Blätter der Blumen werden in der Handfläche mit Modellirhölzchen oder in Gypsformen für sich einzeln geformt und dann einzeln um den Stengel herumgelegt. Letzterer wird beispielsweise derart hergestellt, dass man in der Hand einen dünnen Streifen Masse an der einen Langseite durch feine Einschnitte mit dem Modellirholz ausfranzt und dann aufrollt. Derartige Arbeiten erfordern natürlich viel Geschick und Verständniss. Sehr mühsam ist die Herstellung der Spitzen auf Rokokofigürchen: dieselben werden dadurch hergestellt, dass der Modelleur mit einem spitzen Hölzchen in Schlicker taucht und tupfweise feine Fädchen und Pünktchen von Porzellanmasse an einander und auf einander bringt. Schleier und Gewebe von grösserer Ausdehnung fertigt man mit Hülfe von Tüll an, indem man denselben mit dünner Masse tränkt und in geeigneter Weise auf der Figur anbringt. Im Feuer brennt die organische Substanz heraus und das Spitzengewebe bleibt in gleicher Feinheit wie das Zeug allein zurück.

Verglühen des Porzellans. Die trockenen Gegenstände werden nun einzeln oder zu mehreren in Chamottekapseln gebracht, und diese in Stössen über einander geschichtet, in den Verglühraum des Porzellanofens gestellt. Das Verglühfeuer wird bis zur Schmelzhitze des Silbers oder wenig höher gesteigert. Bei dieser T. verliert der in der Masse befindliche Thon sein chemisch gebundenes H_2O und nimmt eine grössere Härte an. Das verglühte Porzellan ist stark saugend, von weisser Farbe und wenig klingend. Seine Festigkeit ist gross genug, dass man es, ohne es zu zerbrechen, beim Glasiren handhaben kann.

Die Porzellanglasuren bestehen aus rohem und theilweise gebranntem (um die Glasur weniger fett zu haben) Kaolin, Feldspath, Sand und Marmor, Kalkspath oder Kreide. Manche Fabriken nehmen auch als theilweisen Ersatz für Kaolin und Sand die verglühten, schadhaft gewordenen und fein gemahlenen Porzellanstücke in die Glasur hinein. Im Allgemeinen darf eine gute Glasur nicht mehr als 15 % rohen Thon enthalten, da sie sonst zu plastisch wird, beim Trocknen zu stark schwindet, aus einander platzt und sich beim Brennen aufrollt. Die Zusammensetzung der Porzellanglasuren für Hartporzellan schwankt zwischen folgenden Grenzwerthen an Thonerde und Quarz:

$$1\,RO : 0{,}9 \text{ bis } 1{,}2\,Al_2O_3 : 8 \text{ bis } 12\,SiO_2$$

Das Flussmittelradikal besteht aus Alkalien und Kalk, bisweilen auch Magnesia. Eine Glasur, welche der Zusammensetzung entspricht:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\,K_2O \\ 0{,}6\,CaO \\ 0{,}1\,MgO \end{matrix}\right\} . Al_2O_3 + 10\,SiO_2,$$

wird beispielsweise gemischt aus:

$0{,}3\,K_2O, 0{,}3\,Al_2O_3 + 1{,}8\,SiO_2$ = 167,1 g Feldspath.
$0{,}6\,CaCO_3$ = 60,0 „ Marmor (Schlämmkreide).
$0{,}1\,MgCO_3$ = 8,4 „ Magnesit.
$0{,}7\,Al_2O_3 + 1{,}4\,SiO_2$ = 181,3 „ Zettlitzer Kaolin (oder China Clay).
$6{,}8\,SiO_2$ = 408,0 „ Quarzsand.

Von dem Kaolin würde man etwa die Hälfte vorher zu brennen haben.

Die feingemahlenen Materialien werden in dem erforderlichen Verhältniss trocken abgewogen und durch Mahlen auf Alsingtrommeln unter Zusatz von Wasser vereinigt.

Das Auftragen der Glasur kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen: 1. durch Eintauchen, „Durchziehen"; 2. durch Begiessen; 3. durch Aufspritzen; 4. durch Aufstäuben. Je nach dem Charakter der Waare wählt man die eine oder die andere Art.

1. Glasiren durch Eintauchen der Gegenstände. Die zum Durchziehen fertige Glasur, welche jedesmal vor dem Gebrauch aufgerührt werden muss, hat etwa die Konsistenz von fettem Rahm. Der zu glasirende Gegenstand wird untergetaucht, nach kurzer Zeit herausgezogen und durch Schwenken auf der Handfläche von überflüssiger Glasur befreit. Das Schwenken befördert zugleich die gleichmässige Vertheilung der Glasur auf der Oberfläche. Die Gegenstände werden in etwa 0,5 bis 1 mm Höhe von der rohen getrockneten Glasur bedeckt. Die Stellen, welche in Folge des Handhabens des Porzellans beim Eintauchen frei von Glasur geblieben sind, werden mit einem Pinsel mit Glasur bedeckt. Die Ränder, auf welchen z. B. die Teller stehen, müssen von der Glasur befreit werden, ebenso bei anderen Gegenständen diejenigen Stellen, auf welchen sie beim Brennen ruhen, damit das Porzellan nicht auf seiner Unterlage durch die beim Brennen flüssig werdende Glasur festschmilzt. Hohlgefässe werden innen ausgegossen und getrocknet, worauf man die Aussenseite bis zum oberen Rand in die Glasur eintaucht.

2. Glasiren durch Begiessen. Bei manchen Gegenständen zieht man das Begiessen dem Eintauchen vor. Die zum Begiessen zu verwendende Glasur muss syrupdick sein. Man wendet diese Methode vielfach bei Geschirren an, welche keine Saugekraft mehr besitzen. Zierliche Nippesfigürchen, leichte Blumen, feine Reliefs u. s. w. werden nicht in verglühtem (saugendem) Zustand glasirt, weil die feine Modellirung dieser Sachen bei stark saugendem Scherben von einer dick aufliegenden Glasur verdeckt werden würde, sondern man brennt derartige Gegenstände besser erst ohne Glasur im Scharffeuer zu sogen. Biskuit gar. Das gar gebrannte Porzellan ist dicht und undurchlässig; begiesst man es mit dickem Glasurbrei, so haftet nur wenig auf der Oberfläche und die feinen Modellirungen des Scherbens kommen besser zum Vorschein.

Die Frittenporzellane, Knochenporzellane und ähnliche Erzeugnisse werden auch auf diese Weise glasirt; ihre Glasur ist ein leichtflüssiges Silikat und wird bei niederer T. auf dem zuvor gar gebrannten, porzellanartig dichten Scherben aufgebrannt.

3. Glasiren durch Aufspritzen. Diese Technik kommt beim Gebrauch farbiger Glasuren in Anwendung. Nachdem das Stück mit einer hellen Fondsglasur versehen ist, werden gewisse Theile (reliefartige Verzierungen, der obere oder untere Theil einer Vase o. dergl.) durch Ueberspritzen mit einer dunkleren Glasur noch besonders abschattirt. Das Spritzen geschieht vermittelst eines Zerstäubers.

4. Glasiren durch Aufstäuben spielt bei der Herstellung von Porzellan nur eine untergeordnete Rolle. Es ist die billigste Methode und findet eigentlich nur bei weniger werthvollen Waaren Anwendung, bei denen man den Verglühbrand sparen will.

Die trockene, fein gepulverte Glasur wird aufgesiebt oder durch Beuteln auf das rohe Porzellan aufgetragen. Natürlich eignen sich

hierzu nur wagerechte Flächen (Platten). Derartige Gegenstände werden ohne Verglühbrand mit der Glasur auf einmal gar gebrannt.

Das Einsetzen und Brennen des Porzellans. Das Porzellan muss beim Brennen, sowohl beim Verglühbrand, wie beim Garbrand, vor der direkten Einwirkung des Feuers, insbesondere vor der Flugasche geschützt werden. Man brennt das Porzellan daher in Umhüllungen, sogen. Kapseln oder Kassetten, welche zu diesem Zweck eigens angefertigt werden. Man stellt dieselben aus einem feuerfesten, plastischen Thon her, welchem etwa die Hälfte Chamottemehl, d. h. gekörnter, gebrannter, feuerfester Thon oder alte gemahlene Kapselscherben, zuweilen unter Zusatz von grobkörnigem Quarz als Magerungsmittel, beigemischt wird. Hierdurch wird das zu starke Schwinden des plastischen Thones und das dadurch leicht eintretende Reissen und Verziehen der Chamottekapseln verhindert.

Die Kapselfabrikation ist ein besonderer Nebenzweig aller Fabriken, welche feinere Thonwaaren anfertigen. Ihre Herstellung erfordert, weil sie in wirthschaftlicher Beziehung für die Gestehungskosten der Thonwaaren von nicht zu unterschätzender Bedeutung sind, grosse Achtsamkeit. Während sie früher allgemein in Gypsformen auf der Drehscheibe hergestellt wurden, presst man sie neuerdings vielfach in Metallformen. Dies hat neben grösserer Leistungsfähigkeit der Arbeiter den Vortheil, dass man weniger wasserhaltige, steifere Masse verarbeiten kann; in Folge dessen trocknen die Kapseln schneller, schwinden und reissen weniger stark. In einer baierischen Fabrik sah ich eine Kapselpresse, von einem Arbeiter und einem Mädchen bedient, welche täglich 400 Kapseln für Speiseteller lieferte. Die Kapseln werden vor dem Gebrauch schwach gebrannt.

Das Einsetzen der glasirten Porzellane geschieht auf folgende Weise. In die Kapsel legt man eine gerade dicke Platte (Pumbs) aus demselben Chamottematerial wie die Kapsel, welche man zuvor mit in Wasser aufgerührtem sogen. Streussel, d. h. feuerfestem Sand mit etwas Thon vermischt, bestrichen hat, um das Festbacken des Porzellans auf der Chamotteunterlage zu verhindern. Auf den gestreusselten Pumbs stellt man das glasirte Porzellanstück; überspringende Theile des Porzellangegenstandes, wie schwere Henkel oder abstehende Verzierungen, werden durch Steifen aus derselben Porzellanmasse unterstützt. Diese schwinden im Feuer in gleichem Maasse wie der betreffende Gegenstand und verhindern das Abfallen oder Niedersinken der Verzierungen. Auf die meist runden oder ovalen Kapseln werden so viel Chamotteringe aufgesetzt, wie es die Höhe des Gegenstandes erfordert. Zum Schluss wird mit einer Kapsel abgedeckt. Die fertig eingekapselten Porzellane werden vom Einsetzer über einander zu einzelnen Stössen geschichtet, bis der Ofen vollständig gefüllt ist.

Das Brennen des Feldspathporzellans geschieht, solange sich der Scherben noch nicht vollständig geschlossen hat, von beginnender Rotglut an mit reduzirender, darauf mit neutraler bezw. schwach oxydirender Flamme. Die Zusammensetzung der Feuergase ist für die Erzeugung fehlerfreier Waaren von der grössten Bedeutung. Bei Anwendung fossiler Heizstoffe (Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit) zum Brennen zersetzt sich in sauerstoffreicher Atmosphäre der in denselben vorhandene

Schwefelkies zu Fe_2O_3, SO_2 und SO_3. Das SO_3 tritt (Seger, Thonind.-Ztg. 1891. 15. 831) mit dem in der Glasur enthaltenen $CaCO_3$ und den Alkalien in Verbindung und zwar um so eher, je niedriger die im Ofen herrschende T. ist, denn 1. vereinigen sich der Kalk und die Alkalien mit ihr leichter, solange sie mit der Kieselsäure noch nicht verbunden sind, 2. ist die lockere Glasur weniger widerstandsfähig als die geschmolzene. Durch reduzirende Gase werden die von der Glasur aufgenommenen schwefelsauren Salze zerstört; SO_2 entweicht. Ist eine Verdichtung der einzelnen Glasurtheilchen noch nicht eingetreten, so geht dieser Prozess ohne Schaden vor sich: befindet sich die Glasur aber bereits in theilweise schmelzendem Zustande, so werden blasige Auftreibungen oder auch Eierschäligkeit der Oberfläche bewirkt. Aehnlich sind die Prozesse im Porzellanscherben selbst. Es kommt noch hinzu, dass die Masse bezw. die Glasur häufig genug geringe Mengen von Gyps enthält, welcher durch das Mahlen der Materialien auf den Alsing-Cylindern (deren Porzellanbelag häufig durch Gyps angekittet ist) in sie hinein gekommen ist. Es ist daher nöthig, die Aufnahme von SO_3 durch energische Reduktion zu verhüten. Andererseits darf in dem Stadium, in welchem sich der Scherben zu schliessen, d. h. zu sintern beginnt, die Reduktion nicht zu kräftig sein, damit der in der Masse abgelagerte Kohlenstoff herausbrennen kann und im gesinterten Scherben zu Auftreibungen keinen Anlass gibt. Durch das reduzirende Brennen wird die Weisse des Scherbens erzielt; die in den Rohmaterialien, vor allen Dingen in den Kaolinen enthaltenen gelbfärbenden Fe_2O_3-Verbindungen werden durch die Reduktion in weisslichgraue bezw. schwach grünlich gefärbte Eisenoxydulsilikate übergeführt. Als solche sind sie in der Masse durch einen besonderen Farbenton fast nicht mehr wahrzunehmen, sondern der ganze Scherben erscheint durch und durch weiss. Bei langsamer Kühlung, sowie bei häufigem Brennen des fertig gebrannten Porzellans in der Muffel auf Ag-Schmelzhitze, also unter dem Einfluss der oxydirenden Atmosphäre, färben sich die Geschirre durch theilweise Oxydation des kieselsauren Eisenoxyduls gelblich.

Als Kontrole für den Gang des Brandes dienen ausser der Gasanalyse mit Hülfe der Bunte-Seger'schen Bürette (Thonind.-Ztg. 1878. 2. 211), mit welcher man in einigen Minuten den Gehalt der Feuergase an CO_2, CO und event. freiem O bestimmen kann, die Seger'schen Schmelzkegel (Thonind.-Ztg. 1886. 10. 135) und zugleich mit diesen die Zugproben. Das Umschmelzen der Kegel wird von aussen durch geeignete Schaurohre beobachtet. Die Zugproben sind kleine glasirte Streifen der Porzellanmasse, welche in kleinen Näpfchen in den Ofen gestellt und in gewissen Zeitabschnitten herausgezogen werden. Sobald dieselben einen gesinterten weissen Scherben zeigen und die Glasur blank ist, ist der Brand als beendet zu betrachten.

Zum Brennen der Thonwaaren dienende Oefen. Die in der Thonwaarenindustrie gebräuchlichen Oefen zeigen je nach dem Charakter der darin zu brennenden Waaren wesentliche Abweichungen von einander. Es ist für ihre Bauart massgebend nicht allein die Art der Erzeugnisse an sich, sondern auch die für den Garbrand derselben zu beanspruchende T. und das zum Befeuern dienende Brennmaterial. Die ältesten und unvollkommensten Oefen sind die stehenden, viereckigen, oben offenen Oefen, vortheilhafter sind schon die mit einem

Gewölbe geschlossenen und die liegenden Oefen, wie sie noch auf vielen kleineren Ziegeleien bestehen, obgleich letztere sehr ungleich brennen. Für das Brennen des Porzellans hat sich als geeignetste Ofenkonstruktion der stehende runde Flammofen eingebürgert. Bei der Konstruktion der Oefen sind zwei Forderungen zu beachten:

1. die möglichst gleichmässige Vertheilung der Wärme über den ganzen Ofenraum und
2. der möglichst geringe Brennmaterialverbrauch bei gleichzeitig möglichst hohem Wärmeeffekt.

Von den Oefen mit unterbrochenem Betriebe erfüllten diese Forderungen am besten die stehenden Rundöfen mit überschlagender Flamme. Der erste runde stehende Ofen wurde 1769 von Parent in Frankreich gebaut. Da derselbe mehrere Feuerungen in gleichmässigen Abständen an der Peripherie besass, so griff das Feuer an mehreren um den Mittelpunkt herum liegenden und von demselben gleich weit entfernten Stellen zugleich an, wodurch im Vergleich zu den älteren viereckigen stehenden oder liegenden Oefen alle Theile des Ofeninnern gleichmässiger erwärmt werden konnten. Ferner ist bei einem Ofen von rundem Querschnitt die Wandfläche im Verhältniss zu seinem Inhalt kleiner als bei einem viereckigen Ofen. Zieht man nämlich in Betracht, dass die Umfassungsmauern bei dem jedesmaligen Brennen auf dieselbe T. gebracht werden müssen wie die zu brennenden Geschirre, so folgt daraus, dass derjenige Ofen am sparsamsten brennt, dessen Wandflächen als die kleinsten, zur gleichzeitigen Miterwärmung die geringste Brennmaterialmenge benöthigen. Ist daher in der Grundform des runden Ofens schon die Möglichkeit gegeben, ökonomischer zu brennen als in einem Ofen von viereckigem Querschnitt, so kann der Brennmaterialverbrauch doch noch ein beträchtlich höherer sein, als zur Erzeugung der beabsichtigten Hitze nothwendig ist. Wenn nämlich mehr Luft in die Feuerung eintreten kann, als zur Erzeugung einer oxydirenden Atmosphäre, in welcher also der gesammte C möglichst zu CO_2 verbrannt wird, erforderlich ist, bezw. wenn der Weg, den die Flamme nimmt, ein so kurzer ist, dass Feuergase unverbrannt entweichen können, so wird auch der stehende Rundofen noch ein verhältnissmässig grösseres Quantum Brennstoff erfordern, als wenn man Luftzutritt und Abzug der Feuergase zu reguliren im Stande ist. Diese letzten Bedingungen werden am vollkommensten erfüllt in den mehrstöckigen Rundöfen mit überschlagender Flamme. Die überschlagende Flamme, welche an dem Ofengewölbe Widerstand findet, davon abprallt und aus der Ofensohle abgesaugt wird, legt in dem Ofen schon einen doppelt so langen Weg zurück, als die Flamme, welche durch die Decke direkt in eine zweite Etage tritt, wie es bei den Rundöfen mit aufsteigender Flamme der Fall ist. Selbstverständlich ist auch die Verbrennung da eine vollkommenere, wo der Weg der Feuergase der längere ist. Je länger der Weg ist, den sie im Brennraum zurückzulegen haben, desto inniger können sie sich mischen, desto mehr kühlen sie sich ab. Der Wärmeabgabe entsprechend steigt der Brenneffekt. Durch die Abkühlung findet gleichzeitig eine Verringerung des Vol. der Gase statt. Man ist dadurch in der Lage, die Summe der Querschnitte der Abzugsöffnungen um ein Gewisses kleiner zu machen, als die Summe der Querschnitte der Einströmungsöffnungen. In Folge dessen findet bei den

Oefen mit überschlagender Flamme eine doppelte Pressung der Flamme statt: einmal an dem Ofengewölbe, das zweite Mal beim Austritt aus dem eigentlichen Brennraum. Weil in diesem eigentlichen Brennraum die Flamme möglichst lange verweilt und möglichst viel von ihrer Wärme in demselben zurücklässt, kann man die Hitze schneller und mit geringerem Aufwand an Brennstoff steigern, als bei Oefen, in welchen sie weniger Widerstand findet. Dabei ist jedoch die Flamme bei ihrem Austritt noch hinreichend warm, um weiter dienstbar zu sein und die über dem eigentlichen Brennraum liegende zweite und dritte Etage so hoch zu erhitzen, dass man dieselben zum Verglühbrand benutzen kann.

1. Oefen für unterbrochenen Betrieb.

a) Stehender viereckiger Ofen mit aufsteigender Flamme; die Brenngase entweichen aus dem durchbrochenen Gewölbe. Diese sogen. altdeutschen Oefen finden sich auf kleineren Ziegeleien, sie gebrauchen viel Brennmaterial. (Fig. 174.)

b) Liegender Ofen. Die Kasseler Oefen sind in Ziegeleien und Töpfereien in Betrieb; sie brennen ungleich und nicht sparsam. Der Brennraum B verjüngt sich nach vorn im Horizontal- wie im Vertikalschnitt, daher bekommen die Waaren hier die Stichflamme. (Fig. 175.)

c) Stehender zweistöckiger Rundofen mit aufsteigender Flamme. Diese Oefen dienen zum Brennen feinerer Erzeugnisse: Porzellan, Steingut und Steinzeug. Beim Steingut wird die zweite Kammer zum Glattbrand, die untere zum Schrühen benutzt. Die Haube dient zum Ausglühen von Kapseln. (Fig. 176.) Man baut Oefen mit Kammern bis 100 cbm Inhalt.

d) Stehender dreistöckiger Rundofen mit überschlagender Flamme von der Königl. Porzellanmanufaktur zu Berlin; der untere Raum dient als Scharffeuerraum, der mittlere als Verglühkammer und die Haube zum Ausglühen von Kapseln. Der Ofen eignet sich für alle feineren Erzeugnisse und brennt sparsamer als c. (Fig. 177.)

2. Oefen mit ununterbrochenem Betrieb.

a) Hoffmann's Ringofen.

Die Erfindung ununterbrochen betriebener Oefen ist für den Aufschwung der Thonwaarenindustrie von weittragendster Bedeutung gewesen. Besonders bei der Herstellung von Ziegelfabrikaten, welche im Verhältniss zu dem Werth der erbrannten Waare einen ungeheuren Aufwand an Brennmaterial erforderten, hatte sich der Mangel an wirthschaftlich brennenden Oefen zuerst fühlbar gemacht. Der Gedanke, die Hitze, welche durch die Rauchgase davongetragen wird, anstatt sie nutzlos ins Freie zu entlassen, zum Vorwärmen des Brenngutes zu verwenden, und die Idee des ununterbrochenen Betriebes hatte schon vor dem Bekanntwerden der Hoffmann'schen Erfindung Andere beschäftigt (Notizbl. 1873. 9. 224), wie das französische Patent von Maille 1839, das englische Patent von Jos. Gibbs 1841 und der von Maurermeister Arnold 1839 zu Fürstenwalde erbaute Ofen zeigen. Indessen konnten alle diese Ofenkonstruktionen keinen Anspruch

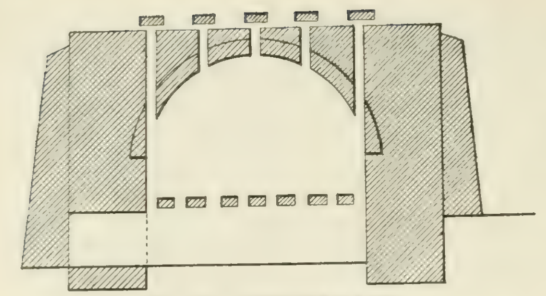


Fig. 174. Altdeutscher Ofen.

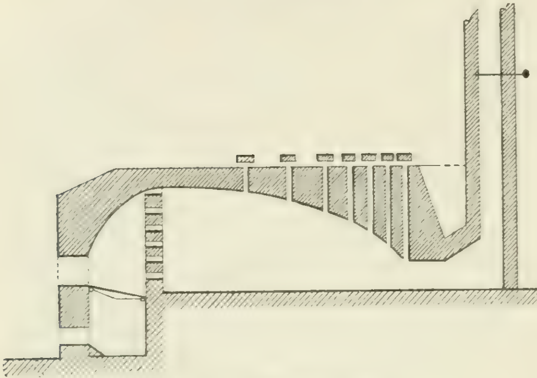


Fig. 175. Kasseler Ofen.

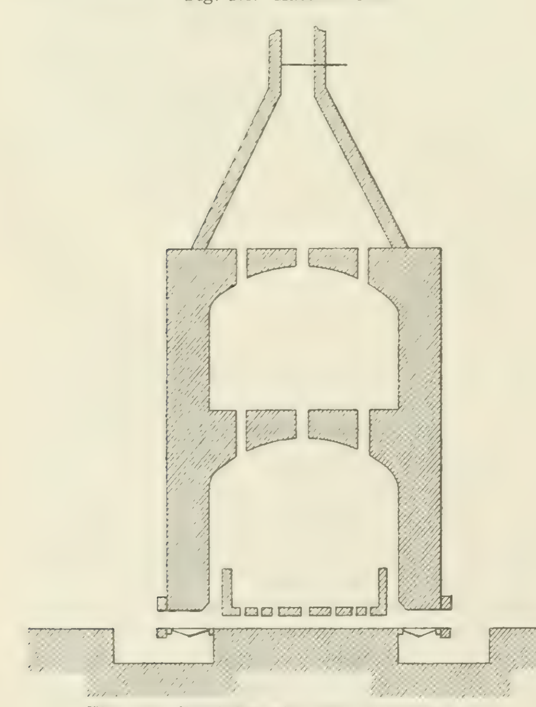


Fig. 176. Rundofen mit aufsteigender Flamme.

darauf machen, betriebsfähige Erfindungen zu sein; speziell der Arnold'sche Ofen, welcher aus sieben ringförmig an einander geschlossenen einzelnen Töpferöfen mit seitlicher Feuerung bestand, ist weit davon entfernt, dem 1858 von Hoffmann erfundenen Ringofen, welcher einen für die Industrie damals vollständig neuen Heizungsmodus einführte, ebenbürtig zur Seite gestellt zu werden.

Der von Friedrich Hoffmann erfundene Ofen besteht aus einem ringförmig geschlossenen Brennkanal, welcher nicht durch Zwischenwände in Einzelöfen zerlegt wird, sondern als ein Raum ohne Ende angesehen werden muss (Notizbl. 1873. 9. 222), dessen Inneres durch Arbeitsthüren t_1 t_2 t_3 u. s. w. zugänglich ist und mit dem meist in der Mitte stehenden Schornstein durch eben so viele Rauchabzugskanäle r_1 r_2 r_3 u. s. w., welche in einen Rauchsammler R münden, durch Ziehen der Ventile v in Verbindung gesetzt werden kann. Wird der Querschnitt des Ofenkanals zwischen irgend einer Thür und einem Rauchkanal durch einen Eisenblechschieber oder eine Papierwand geschlossen und die auf der einen Seite befindliche Thür, sowie

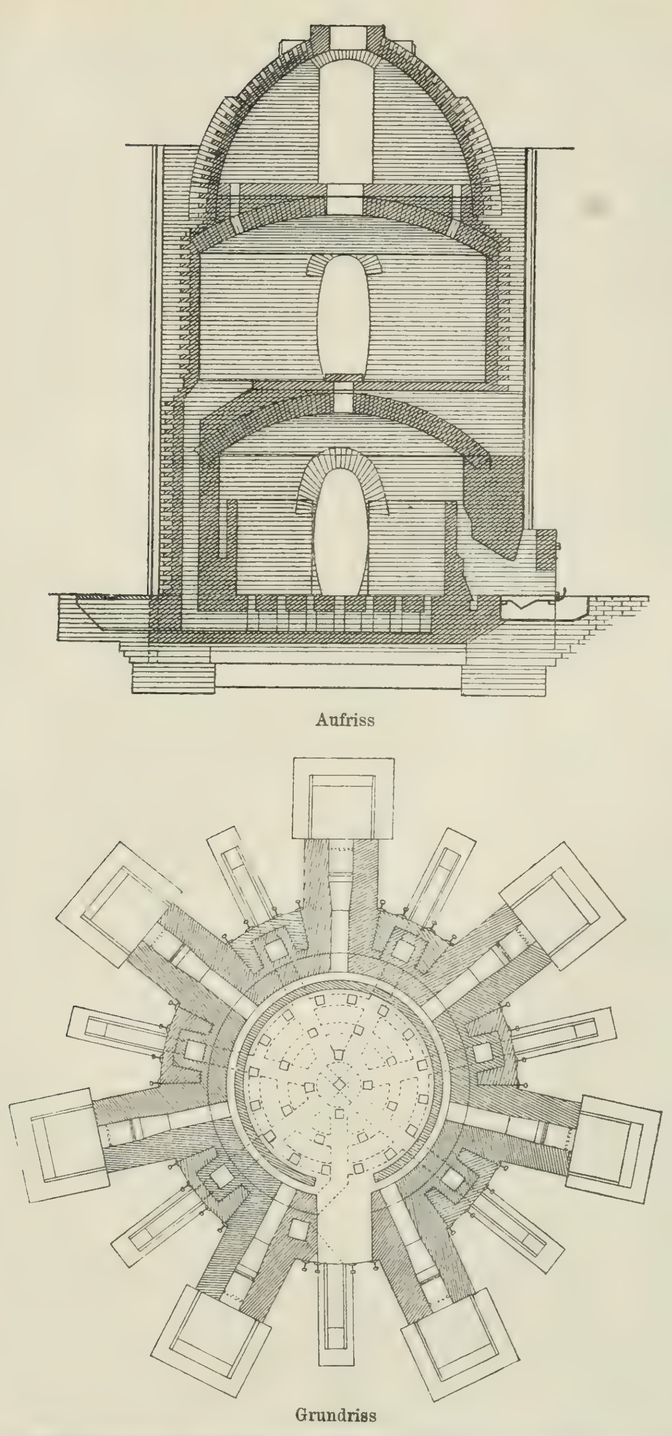


Fig. 177. Rundofen der Königl. Porzellanmanufaktur zu Berlin mit überschlagender Flamme.

der auf der anderen Seite liegende Rauchkanal geöffnet, während alle anderen Thüren und Rauchabzüge verschlossen sind, so entsteht von der offenen Thür nach dem Schornstein E hin ein den ganzen Ofenraum durchstreichender Zug; derselbe führt dem durch die im Gewölbe befindlichen Heizlöcher eingestreuten Brennstoff die zur Verbrennung erforderliche Luft zu. Das Feuer wird nur an einer Stelle des Ofens unterhalten und rückt nach und nach in der Richtung der Luftströmung weiter; die zur Verbrennung angesaugte Luft erwärmt sich also an den abkühlenden Steinen und wärmt, bevor sie in den Rauchkanal entweicht, die noch nicht befeuerte Waare vor. Durch die Mannlöcher MM steigt man in den Rauchsammler R, wenn Reinigungs- oder Ausbesserungsarbeiten vorzunehmen sind.

Bei einem Ringofen mit 14 Abtheilungen (Fig. 178) wird der Betrieb in der Weise geregelt, dass 11 bis 12 Abtheilungen vollständig mit Steinen gefüllt sind und die 2 bis 3 übrig bleibenden Abtheilungen entleert und eingesetzt werden. Wird z. B. die Abtheilung 1 entleert, so wird 14 gefüllt und die Papierwand schliesst die Abtheilung 13 zu 14 hinter dem Rauchkanal r_{13} ab. Die Abtheilung 7 steht im Vollfeuer, die Abtheilungen 8 und 6 im Vorfeuer bezw. in der Nachglut; alle Rauchabzüge sind geschlossen mit Ausnahme von r_{13}, die zur Verbrennung erforderliche Luft tritt also durch die Thür t_1 ein, erwärmt sich an den in den Abtheilungen A_2, A_3, A_4 u. s. w. befindlichen, schon gebrannten Waaren, indem sie dieselben zugleich abkühlt, und gelangt hoch erhitzt zum Vollfeuer in die Abtheilung 7; die von hier abziehenden Verbrennungsgase wärmen die in den Abtheilungen A_8, A_9, A_{10} u. s. w. befindlichen ungebrannten Waaren vor, dieselben austrocknend und ausschmauchend, und gelangen durch den Fuchs r_{13} in die Esse. In dem Grade, wie man mit dem Ausnehmen und Einsetzen in die Abtheilungen A_2, A_3, A_4 u. s. w. vorrückt, geht man mit dem Vollfeuer in die Abtheilungen A_8, A_9, A_{10} u. s. w., schliesst die vollgesetzten Abtheilungen ab, öffnet den nach dem Feuer zu gelegenen Rauchfuchs vor der Papierwand und schliesst den vorhergehenden. Die Brennstoffe (Holz, Steinkohle, Koks oder Torf) werden ausschliesslich durch das Gewölbe eingeführt, indem dieselben durch zahlreiche transversale Reihen von Oeffnungen F auf die ganze Breite des Ofens vertheilt und bis ins Innere der zu brennenden Waaren ausgestreut werden. Den Einstreuöffnungen entsprechend werden beim Beschicken des Ofens Schächte ausgespart, welche als Brennheerde zu betrachten sind; die gleichmässige Vertheilung des Brennstoffes über das ganze Ofeninnere B trägt dabei in hohem Maasse zu der gleichmässigen Erhitzung des ganzen Einsatzes bei; die grösstmöglichste Fernhaltung des Brennstoffes von dem Brenngut wird durch die Hädrich'schen Heizwände erzielt.

Um fehlerfreie Waare zu erzielen, muss dem Prozess des Vorwärmens oder Schmauchens und der Abkühlung besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die vom Vollfeuer abziehenden Verbrennungsgase nehmen beim Austrocknen der noch ungebrannten Steine in grosser Menge Feuchtigkeit aus den letzteren auf; kühlt man daher die abziehenden Gase zu stark ab, so kondensiren sich die von ihnen mitgeführten Wasserdämpfe, welche beim Brennen mit bituminösen Materialien stets H_2SO_4 enthalten, auf den kalten Steinen, dieselben verschmauchen, d. h. sie werden missfarbig dadurch, dass sich die H_2SO_4

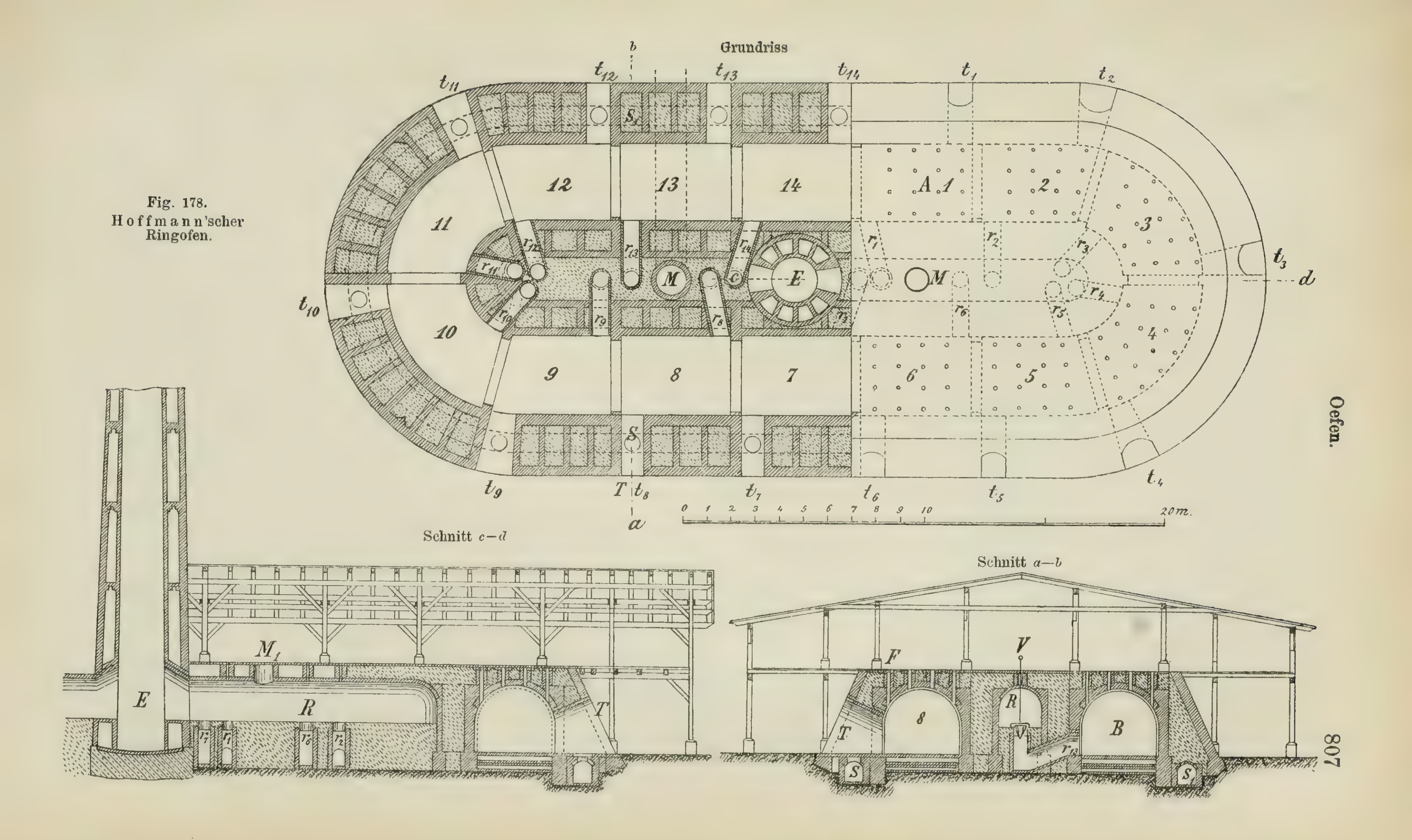


Fig. 178.
Hoffmann'scher Ringofen.

mit dem in den Steinen enthaltenen Kalk zu $CaSO_4$ verbindet und dieser die Oberfläche als Anflug bedeckt. Man zieht es daher vor, zum Ausschmauchen der Steine aus den abkühlenden Abtheilungen durch den sogen. Schmauchkanal trockene Luft zu entnehmen und die abziehenden, mit Feuchtigkeit geschwängerten Verbrennungsgase bei einer T. abzusaugen, bei welcher Kondensationen noch nicht stattfinden können. Andererseits können durch zu schnelles Vorrücken mit dem Feuer und in Folge dessen durch zu schnelles Trocknen der noch ungebrannten Waaren auf der Oberfläche derselben Risse entstehen, weil die Oberfläche der Steine, während der Kern derselben noch feucht ist, in dem Maasse, wie sie trockener wird, stärker schwindet als das Innere, und zerreisst. Auch das Abkühlen der Steine erfordert eine gewisse Zeit. Tritt plötzlich kalte Luft an die glühenden Steine heran, so zieht sich ihre Oberfläche schneller zusammen als der Kern und es entsteht ebenfalls rissige Waare; man nennt dies das Klapperigwerden der Steine. Zur Erzeugung guter Fabrikate ist daher eine gewisse Länge des Brennkanals nothwendig; in der Regel haben die Ringöfen 12 bis 16 Abtheilungen. Grosse Oefen mit 24 bis 36 Abtheilungen werden mit zwei Feuern betrieben, welche in Abständen von 12 bis 16 Abtheilungen in derselben Richtung vorrücken.

Die ersten von Hoffmann in Gemeinschaft mit Licht ausgeführten Oefen zeigten den früheren periodischen Oefen gegenüber trotz einer überraschenden Ersparniss an Brennmaterial manche Mängel, denen aber in der Folgezeit abgeholfen worden ist, so namentlich dadurch, dass durch die oblonge Gestaltung des Brennkanals (anstatt der ursprünglichen kreisförmigen) eine gleichmässigere Geschwindigkeit der Feuerluft an der inneren und äusseren Ringmauer bewirkt wird. Weitere Aenderungen neuerer Konstrukteure haben dem Ofen Hoffmann's häufig seine ursprüngliche Eigenart genommen, ohne ihn zu verbessern. Neben den Ringöfen mit oberem Rauchabzug (System Siehmon und Rost), deren Baukosten wegen Fortfall der Abzugs-Sohlkanäle bei grösserer Haltbarkeit gegenüber der alten Construktion geringer sind, ist eine wesentliche in Betracht kommende Verbesserung die Einrichtung mit Gasfeuerung nach Escherich.

Der Escherich'sche Gasofen (Heusinger v. Waldegg l. c. 615) unterscheidet sich von dem Hoffmann'schen Ringofen nur dadurch, dass nicht fester Brennstoff eingestreut wird, sondern in Generatoren erzeugtes Gas durch Kanäle *c* unterhalb der Ofensohle oder von oben durch verlegbare Eisenblechrohre *d* zum Brennen der Waaren eingeführt wird (Fig. 179). Das von unten bezw. von oben, wie aus nebenstehender Figur ersichtlich, zugeführte Gas tritt aus durchlochten, senkrecht stehenden sogen. Gaspfeifen aus feuerfestem Thon, die zwischen den Steinen über den Brennraum vertheilt sind, nach zwei Seiten hin, senkrecht zur Zugrichtung des Ofens aus und gibt seine Wärme an das Brenngut ab. Diese Oefen haben vor denjenigen mit direkter Befeuerung den Vorzug, dass die Waaren mit der Asche und den Schlacken des Brennmaterials nicht in Berührung kommen, diese vielmehr in den Generatoren verbleiben; die Oefen sind zum Brennen von Verblendern und feineren Erzeugnissen, besonders da, wo schwerflüss. kalkarme Thone verarbeitet werden, auch zum Brennen von Cement vielfach in Anwendung. Alle übrigen Theile, wie Rauchabzüge, Rauchsammler

und Abschlussventile, sind wie bei dem vorstehend beschriebenen Hoffmann'schen Ofen mit Streufeuerung.

Als eine sehr sinnreiche Konstruktion für Oefen mit ununterbrochenem Betrieb ist der Bock'sche Kanalofen zu nennen; der Ofenkanal wird an einer Stelle befeuert und das Brenngut wird auf

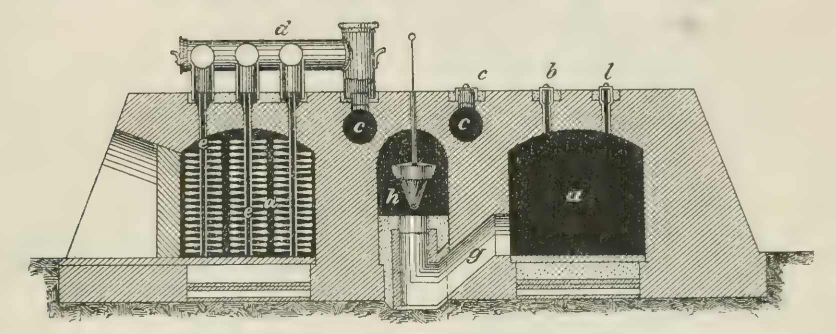


Fig. 179. Escherich's Gasofen.

Wagen, welche auf Schienen laufen, durch den Ofen gezogen. Bei Fickentscher in Zwickau hat sich ein derartiger Ofen auf's Beste bewährt.

Der Hoffmann'sche Ringofen in der einen wie der anderen Gestalt ist für die gesammte Thonwaarenindustrie von epochemachendster wirthschaftlicher Bedeutung geworden. Diese Erfindung ermöglichte nicht allein die Verwendung geringwerthigerer Brennstoffe, sondern es wurde dadurch, dass die Verbrennung mittelst erhitzter Luft erfolgt und dass nicht allein die von den Verbrennungsgasen mitgeführte, sondern vielmehr die in den schon gebrannten Steinen aufgespeicherte Wärme nutzbar gemacht wird, gegenüber den Oefen mit periodischem Betrieb eine Brennmaterialersparniss von 60 bis 70 % herbeigeführt, eine Ersparniss, welche bis dahin in der Geschichte der gewerblichen Verbesserungen unbekannt war (Notizbl. 1873. 9. 226). Man rechnet durchschnittlich zum Brennen von 1000 Mauersteinen (Normalformat) im Ringofen 100 bis 150 kg Steinkohle.

War durch den Hoffmann'schen Ringofen eine eigentliche Massenproduktion von Ziegeln vorgesehen und eine Preisermässigung der Steine bewirkt worden, welche für die Entwickelung der Bauthätigkeit und für das Wachsthum der grossen Städte von weittragendster Bedeutung geworden ist, so ist man der schnellen Bewältigung dieser bei einem forcirten Betriebe sich ergebenden grossen Massen in neuerer Zeit durch die Einrichtung und Erfindung geeigneter Trockenvorrichtungen nicht weniger erfolgreich zu Hülfe gekommen.

b) Mendheim's Gaskammerofen.

Das Bestreben, auch für feinere keramische Erzeugnisse, wie Porzellan, Steingut und Steinzeug, ein kontinuirliches Ofensystem mit Gasfeuerung einzuführen, hat den Ingenieur Mendheim zu der Konstruktion eines für diese Erzeugnisse geeigneteren Ofensystems geführt, als es die Escherich'sche Einrichtung sein würde. Die ersten Ver-

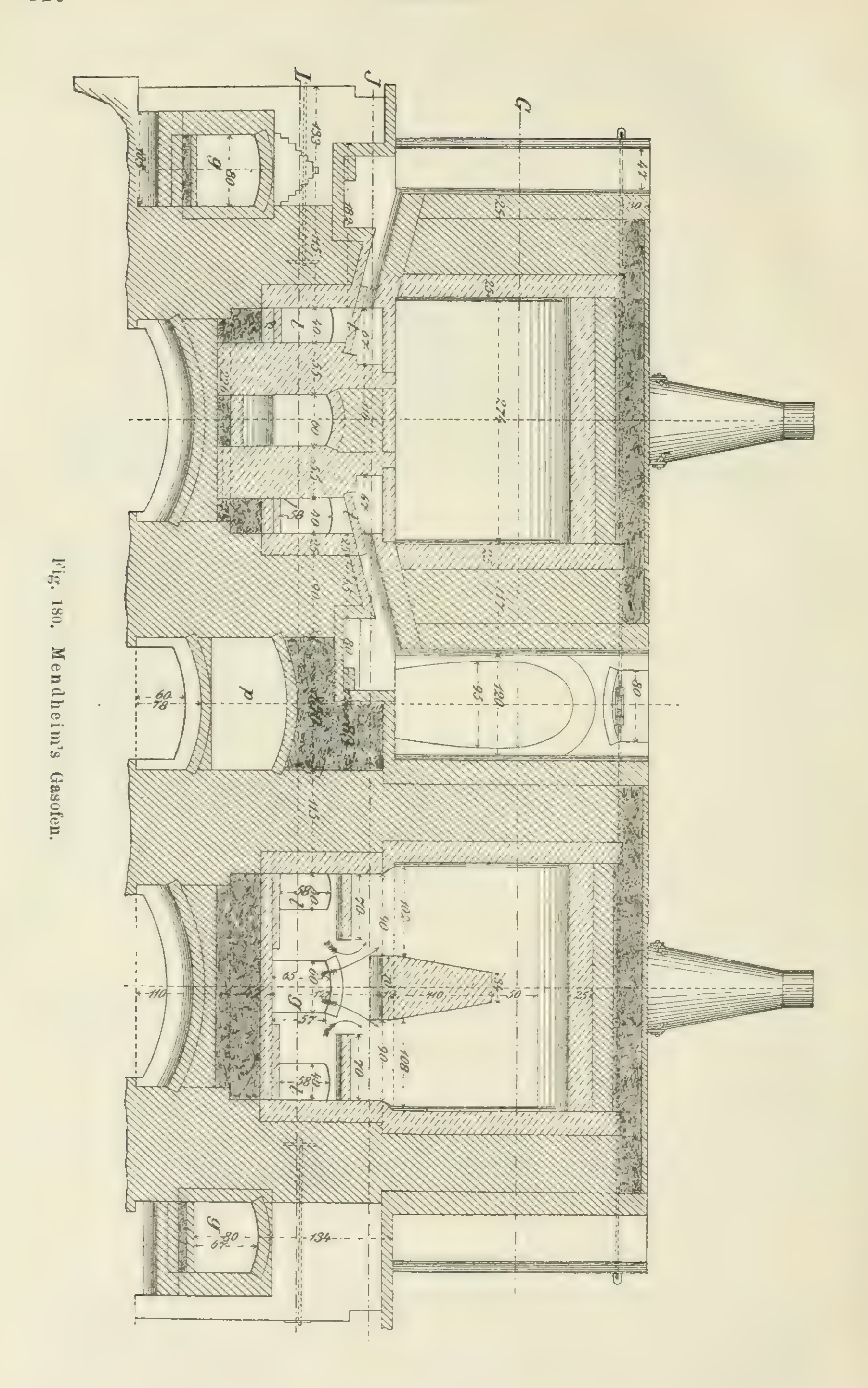


Fig. 180. Mendheim's Gasofen.

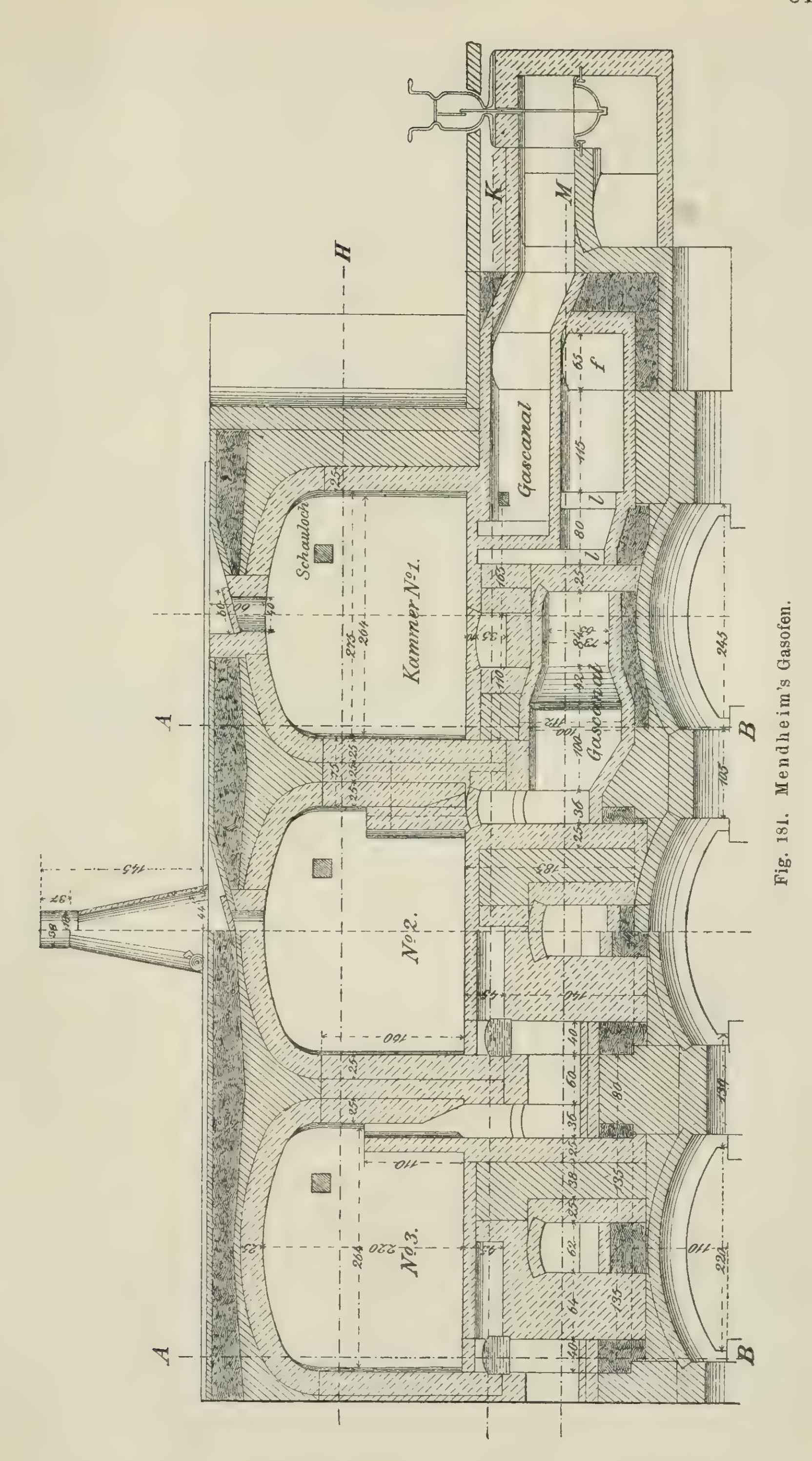


Fig. 181. Mendheim's Gasofen.

suche, das Brennen von Porzellan in Gasöfen zu bewirken, datiren aus den Jahren 1858 bis 1860; der Erste, dem es gelang (1860), die Gasfeuerung mit Erfolg einzuführen, war Direktor Venier in Klösterle (Böhmen). In der Königl. Porzellanmanufaktur zu Berlin erhielten Versuche (Notizbl. 1870. 6. 194), welche ursprünglich (1857) zu dem

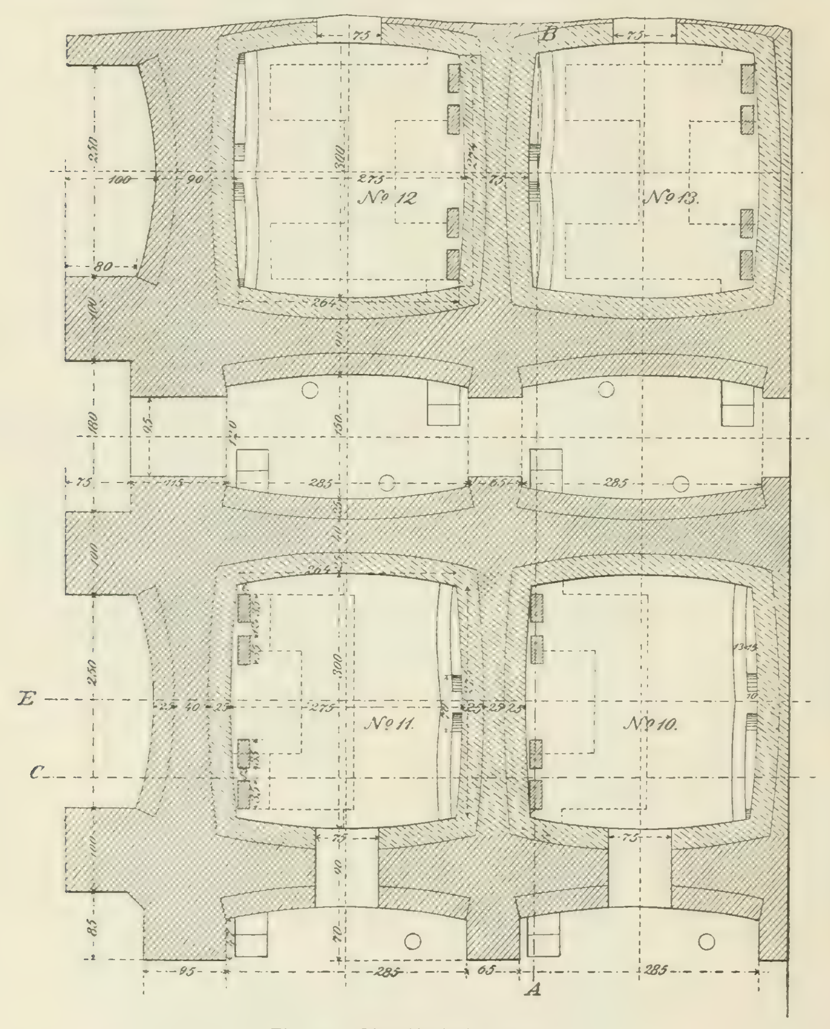


Fig. 182. Mendheim's Gasofen.

Zweck unternommen wurden, den belästigenden Rauch der Porzellan-Rundöfen zu beseitigen, bald die Richtung auf Einführung der Gasfeuerung, jedoch zunächst ohne Erfolg. Erst 1868 gelang es dem derzeitigen Direktor der Anstalt, Möller, unter Hinzuziehung von Mendheim, welcher als technischer Direktor der Steingutfabrik in Driesen daselbst einen von ihm erfundenen und in kleinem Maassstabe ausgeführten Gasofen zum kontinuirlichen Brennen von Thonwaaren in

Betrieb gesetzt hatte, die Versuche zu einem erwünschten Abschluss zu bringen. Im Jahr 1871 wurde der von Mendheim erbaute Gaskammerofen an der Königl. Porzellanmanufaktur in Betrieb gesetzt.

Der Mendheim'sche Gasofen hat nicht wie der Hoffmann'sche Ringofen einen zusammenhängenden Ofenkanal, sondern ist durch Zwischenwände in einzelne Kammern zerlegt. In Folge dessen kann der in einzelne Abschnitte zerlegte Ofenkanal kammerweise zum Verglühen wie zum Gutbrennen benutzt und die Mischung von Gas und Luft möglichst gleichmässig geregelt werden. Die Kammern haben in der Regel die sogen. Kofferform.

Der in der Königl. Porzellanmanufaktur betriebene Gasofen (Möller, Die neue Bauanlage der Königl. Porzellanmanufaktur zu Berlin 1873) enthält 22 Kammern; das zum Brennen dienende Gas wird in zwei Generatoren erzeugt und durch unterirdische Kanäle auf beiden Seiten des Ofens entlang geführt. Die Einführung in die einzelnen Kammern geschieht in der Weise, dass das z. B. in der Kammer 2 zur Verbrennung kommende Gas unter der Sohle der vorhergehenden Kammer 1 eingeführt und dann in einer rechtwinkeligen Wendung genau nach der Mitte der Kammer geführt wird. Durch diese plötzliche Veränderung der Richtung, die mit starker Veränderung des Querprofiles verbunden ist, ist es gelungen, die seitliche Einführung des Gases unschädlich zu machen und eine symmetrische Vertheilung nach beiden Seiten der Ofenkammer zu erzielen. Die zur Verbrennung des Gases erforderliche atmosphärische Luft, welche, um die nöthige Intensität der Verbrennung zu erzielen, bis zu hohem Grade erhitzt ist, gelangt aus der fertig gebrannten Ofenkammer durch Schlitze in der Ofensohle an der der Feuerbrücke gegenüberliegenden Seite vertikal abwärts, sodann durch Oeffnungen der Kammerwand nach der zu befeuernden Ofenkammer; hier tritt sie mit dem Gasstrom zusammen und es beginnt die Verbrennung. Das hinter der Feuerbrücke aufsteigende Feuer wird vom Gewölbe zurückgeworfen und nach der nächsten Kammer geführt, die auf diese Weise vorgewärmt wird. Nachdem die abziehenden Verbrennungsgase drei oder vier Kammern durchzogen haben, werden sie in den Rauchkanal und von da in die Esse geleitet. Im Scheitel des Ofengewölbes in der Mitte jeder einzelnen Kammer befindet sich eine runde Oeffnung, welche während des Brandes geschlossen ist; nach Beendigung des Garbrandes wird der Schieber gezogen und die Hitze, soweit es die Kühlung des Porzellans erfordert, durch einen Blechschornstein ins Freie entlassen, später zum Trocknen der Kapseln in die Trockenräume abgesaugt.

Der Mendheim'sche Ofen hat sich zum Brennen von Porzellan ausserordentlich gut bewährt und sowohl in technischer wie wirthschaftlicher Hinsicht günstige Resultate geliefert. Auch zum Brennen von Steingut, Chamottefabrikaten, Wasserleitungsröhren, Klinkern und ähnlichen Erzeugnissen, welche ein gleichmässiges Feuer und hohe Hitzegrade erfordern, ist der Ofen mit bestem Erfolge in Betrieb, wobei derselbe je nach der Grösse der Kammern und je nach der Art des Fabrikates kleine konstruktive Abänderungen (grössere Kammern zum Beispiel werden nicht nur von der Feuerbrücke, sondern auch von der Sohle aus befeuert) erfahren hat.

Sortiren des Porzellans nach dem Entleeren der Oefen; Fehler in der Masse und Glasur. Nachdem die Rundöfen nach 2 bis 3 Tagen bis auf etwa 100° abgekühlt sind, werden sie geöffnet und entleert. Zuerst werden die Kapselstösse mit den fertig gebrannten Geschirren, ohne dieselben herauszunehmen, in grösseren Partien aus dem Ofen geholt. Sobald eine grössere Menge der Kapseln aus dem Ofen herausgenommen ist und die Geschirre wiederum mehr abgekühlt sind, wird mit dem „Ausfüllen," d. h. Herausnehmen der Waaren begonnen. Dabei werden die Geschirre gleich genau geprüft und je nach ihrer Beschaffenheit in vier Sorten geschieden:

1. Erste Wahl, alle tadellosen Stücke. Dieselben müssen vollkommen weiss sein, mit glatter, blasenfreier Glasur ohne Flecken und Risse und nicht verzogen. 2. Zweite Wahl, die Geschirre sind gleichfalls von tadellosem Ansehen in Bezug auf Weisse des Scherbens und Spiegel der Glasur, aber sie haben hin und wieder kleine Fehler (Fleckchen, Bläschen oder unscheinbare, kleinere Risse), die aber durch die Dekoration verdeckt und beim Gebrauch des Geschirres nicht nachtheilig bemerkt werden können. 3. Ausschuss. Die Geschirre sind beim Brennen verzogen, haben kleine Risse oder Unebenheiten in der Glasur, letztere ist von geringerem Spiegel u. s. w. Diese drei Sorten sind noch verkäuflich. Werden die Fehler in Glasur oder Scherben aber so bedeutend, dass die Waaren selbst bei geringen Ansprüchen nicht mehr zu gebrauchen und daher unverkäuflich sind, so werden sie als 4. Bruch notirt.

Die hauptsächlichsten Fehler sind in folgenden Ungehörigkeiten zu suchen:

1. Massenbruch. Je plastischer die Masse ist und je feiner das Korn, desto schneller schwindet sie beim Trocknen. Thonsubstanzreiche, fette Massen schwinden mehr als flussmittelreiche und magere. Die Korngrösse der Magerungsmittel: Quarz und Feldspath, spielt dabei ebenfalls eine bedeutende Rolle. Eine Masse, die normale physikalische Eigenschaften zeigt, kann durch anhaltendes Mahlen unbrauchbar werden. Quarz und Feldspath, deren feines Pulver an sich unplastisch ist, können durch Mahlen zu allerfeinstem Schluff bis zu einem gewissen Grade bildsam werden; sie verlieren dadurch die Fähigkeit, der Schwindung des Thones während des Trocknens entgegenzuwirken, unterstützen dieselbe vielmehr. Eine derartige zu feinkörnige Masse schwindet aber nicht allein zu schnell, sondern sie entlässt die Feuchtigkeit ungleichmässig und verzieht sich, d. h. „wirft" sich beim Trocknen. Einestheils aus diesen fehlerhaften Eigenschaften der Masse selbst, anderentheils dadurch, dass beim Drehen und Formen Fehler gemacht wurden, entstehen Massenrisse in erster Linie. Der Dreher darf die Masse nicht zu weich verarbeiten und er muss die Gefässe von möglichst gleichmässiger Scherbenstärke herstellen. Die Masse muss durch und durch denselben Wassergehalt haben, da sie sonst einen ungleichen Druck bei der Formgebung beansprucht. Ist der Druck, den der Dreher beim Formen anwendet, nicht allenthalben ein gleichmässiger, so schwindet die Masse ungleich. Ebenso entstehen Spannungen in den Porzellangegenständen, wenn der Scherben an der einen Seite stärker ist als an der anderen. Obgleich die Thone und thonigen Massen nach allen Dimensionen proportional schwinden (Aron, Notizbl. 1873. 9. 178), so kann durch ungleichen Wassergehalt, ungleiche Scherbenstärke und ungleichen Druck eine grössere oder geringere Zusammenziehung ihrer Theile herbeigeführt werden; Massenrisse sind in diesem Falle eine unausbleibliche Folge. Endlich können Massenrisse noch dadurch herbeigeführt werden, dass man die Gegenstände zu schnell trocknet, oder dadurch, dass sie einseitig der Zugluft ausgesetzt werden, wodurch an diesen Stellen eine schnellere Verdunstung des Wassers und dadurch eine ungleiche Schwindung herbeigeführt wird. Gewisse Fehler treten erst beim Brennen hervor; z. B. Luftblasen, welche beim Zusammensetzen zweier Flächen durch die dünne Schlickermasse festgehalten sind. Meistens zersprengen sie die Gegenstände schon beim ersten Brand, sonst aber beim Anwärmen in der Muffel. Ferner der sogen. Wund; derselbe entsteht durch ungleichen Druck, besonders bei zu plastischen, fetten Massen, und tritt eigentlich erst nach dem Brennen in Form von spiralförmigen Wülsten um den ganzen Gegenstand herum hervor.

2. Ofenbruch. Fehlerfrei getrocknete Gegenstände können im Ofen beim zu schnellen Anfeuern oder Abkühlen des Verglühbrandes Schaden erleiden. Entstehen beim Anwärmen, bevor die bei dem betreffenden Garbrand erreichbare Schwindung vollendet ist, Sprünge, so klaffen sie auseinander, da die Gegenstände nach dem Reissen die Schwindung vollenden; Sprünge, welche in Folge zu schneller Abkühlung entstehen, sind meistens mit blossem Auge kaum wahrnehmbar, sie

verrathen sich aber durch den klappernden Ton der betreffenden Gegenstände oder markiren sich beim Durchziehen durch Wasser oder beim Glasiren. Endlich kann es vorkommen, dass durch ungleichmässige Hitze eine Seite eines Gegenstandes überfeuert wird, zu sehr erweicht und formlos wird, in Folge stärkerer Schwindung, sich entweder nur verzieht oder zum Zersprengen des Gegenstandes Anlass gibt. Zweckmässig ist es, wenn die Unterlage beim Brennen dieselbe Schwindung hat wie die Waare selbst, was man dadurch erreicht, dass man dieselbe aus den Spänen (Abfällen) derselben Masse herstellt. Ist dies nicht angängig, so müssen die Chamotte-Unterlagen, die Pumbse, stark mit unschmelzbarem Sand bestrichen oder bestreut werden, damit der Gegenstand beim Schwinden leichter rutschen kann. Zum Ofenbruch ist ferner das Streuen der Kapseln zu rechnen. Die zur Anfertigung der Chamottekapseln verwendeten plastischen feuerfesten Thone sind alle mehr oder weniger schwefeleisenhaltig. In der für das Brennen von Porzellan beanspruchten T. nun geht das Fe mit der kieselsauren Thonerde und dem alkalihaltigen Feldspath des Thones leichtschmelzbare, schlackende Verbindungen ein und fliesst beim Brennen als schwarzbraunes Tröpfchen aus dem Kapselscherben heraus. Auf dem Porzellan geben sich diese ausgetropften Schlacken als braune, meist aus der Glasur hervorragende Flecken zu erkennen. Eine andere Ursache des Streuens ist die, dass die Deckkapseln innen nicht genügend ausgebürstet sind und zufällig an der Decke haftende Chamotte- oder Sandkörnchen sich beim Brennen loslösen, auf die Gegenstände herunterfallen und auf ihnen festbrennen. In manchen Fabriken glasirt man daher auch wohl die Deckkapseln. Derartige Stellen lassen sich häufig ausschleifen und durch Uebertragen der fehlerhaften Stellen mit Glasur und nochmaliges Brennen ausbessern. Zum Ofenbruch sind auch jene Gegenstände zu zählen, welche in Folge zu anhaltender Reduktion durch Einschliessen von Rauch im Scherben grau oder bläulich grauschwarz gefärbt sind. Umgekehrt kann es vorkommen, dass das Rauchen nicht lange genug angedauert hat und dass das in dem Kaolin enthaltene Eisenoxyd in Folge der oxydirenden Beschaffenheit der Flamme zu gelbfärbendem, kieselsauren Eisenoxyd (anstatt in das grünlichgraue kieselsaure Eisenoxydul übergeführt zu werden) gebunden ist.

Porzellane, die zu schwach oder zu stark gebrannt sind, werden haarrissig. Die Glasur hat immer nur unter gewissen Verhältnissen einen mit dem Porzellan übereinstimmenden Ausdehnungskoeffizienten. Wenn sie zu schwach gebrannt ist, ist sie noch nicht völlig verglast und desshalb haarrissig, bei zu hohem Feuer hat sie zu viel Bestandtheile aus dem Scherben aufgenommen und dadurch einen andern Charakter angenommen, als es unter normalen Umständen der Fall sein würde. Zuweilen tragen die Haarrisse dazu bei, dass, besonders bei Hohlgegenständen, der Scherben von der Glasur auseinandergerissen wird.

Die Chinesen haben aus dem Fehler des Haarrissigwerdens eine Tugend gemacht und für ihre Massen Glasuren hergestellt, welche ein vielmaschiges Netz von Sprüngen über das ganze Gefäss zeigen. Es sind dies die sogen. Craquelé-Glasuren, die man auch in Europa (besonders in Frankreich) mit ausgezeichnetem Geschick nachgeahmt hat. Für ein Weichporzellan, dessen Scherben 66 % SiO_2, 27 % Al_2O_3, 7 % KNaO enthält, wie die bei 1350° garbrennende Biskuitmasse von Sèvres, geben Lauth und Dutailly (Sprechsaal 1891. 24. 321) als Normal- und Craquelé-Glasuren folgende Zusammensetzungen an:

	1. Gewöhnliche Glasur.	2. Craquelé-Glasuren. 1	2
SiO_2	66,18 %	79,42 %	69,92 %
Al_2O_3	14,55	11,89	18,13
KNaO	3,55	5,81	11,95
CaO	15,90	2,88	—
	100,18 %	100,00 %	100,00 %

In Craquelé-Glasur 1 ist durch Vermehrung des Kieselsäuregehaltes die Schmelzbarkeit verringert, in Craquelé Glasur 2 ist durch Vermehrung der Alkalien die Leichtflüssigkeit erhöht. Durch Ueberfeuern werden die Geschirre häufig eierschalig; derselbe Fehler zeigt sich nach Seger (Sprechsaal 1890. 24. 321) vielfach in Folge eines unrichtig geleiteten Brennprozesses besonders dann, wenn während der T., bei welcher die Glasur zu fritten beginnt, die Atmosphäre eine schwach reduzirende ist. Seger erklärt die Erscheinung dadurch, dass bei stark reduzirender Atmosphäre der Reduktionsprozess schnell beendet ist und eine reichliche

Menge von Russ aus den Feuergasen ausgeschieden wird. Dieser dringt tief in die Glasurschicht ein, umhüllt die kleinsten Theilchen, hält das Zusammenfliessen derselben auf und lässt den sich aus dem Glase entwickelnden Gasen Zeit, ungehindert auszutreten. Bei schwacher Reduktion aber wird die durch dieselbe herbeigeführte Gasentwickelung aus der Glasur (SO_2 von der Zersetzung der Sulfate herrührend, oder CO_2, welche aus dem CO durch Verbrennung desselben zu CO_2 entsteht) einmal eine längere Zeit beanspruchen, dann aber ist dem Zusammenfliessen der einzelnen Glasurpartikelchen kein Hinderniss durch eingelagerten C bereitet, und die entwickelten Gase werden als kleine Bläschen von dem entstehenden Glasflusse eingeschlossen.

Dekoration des Hartporzellans. Das Hartporzellan wird vorzugsweise mit weisser, farbloser Glasur versehen. Der Scharffeuer-Dekor mit farbigen Glasuren und Unterglasurmalerei ist wegen der zum Brennen der Geschirre erforderlichen hohen Hitzegrade nur in beschränktem Maasse anwendbar.

Scharffeuer- und Unterglasur-Dekor. Am sichersten wird von den durch farbige Glasuren hervorgebrachten Tönen das Blau mittelst CoO beherrscht; nebenher fertigen einige Fabriken noch grüne Chromglasuren, hell graugrüne Eisen-, gelbliche Mangan- und braune Nickelglasuren an. Uran und Gold werden selten verwendet; überhaupt eignet sich das Hartporzellan für farbige Scharffeuer-Dekore weniger als das Weichporzellan; da letzteres bei niederer T. und mit rauchfreier oxydirender Flamme gebrannt wird, ist die Farbenpalette und die Leuchtkraft der Farben eine grössere. — Unterglasurmalerei in Blau, sogen. „Blaumalerei" als Zwiebelmuster in Form leichter Verzierung für Tafelgeschirre, wird an vielen Orten hergestellt. Das Unterglasurblau besteht vorzugsweise aus CoO und Sand in wechselnden Verhältnissen. Grössere figürliche Darstellungen malt man entweder auf den schon glasirten und gut gebrannten Waaren und brennt dieselben im Scharffeuer ohne weiteren Glasurüberzug ein, oder man malt mit der Kobaltfarbe auf den gut gebrannten glasirten Geschirren, frittet die Farbe bei niederer T. an, überfängt nun das Ganze mit einer neuen Glasurschicht und brennt das Stück nochmals im Gutfeuer, so dass die Farbe zwischen zwei Glasurschichten liegt. Auf diese Weise lassen sich Stücke von hervorragender Schönheit erzielen, und die Kunstinstitute, wie z. B. die Königl. Porzellanmanufaktur zu Berlin, beherrschen diese Technik in bewundernswerther Weise. Da die Herstellung dieser Stücke indessen technisch wie künstlerisch geschulter Kräfte bedarf und die Schwierigkeit ihrer Anfertigung die Produktion einer billigen Marktwaare ausschliesst, so ist diese Scharffeuerdekoration des Hartporzellans doch nur als eine Specialität weniger besonders glücklich eingerichteter Kunstinstitute zu betrachten.

Bei der Schlickermalerei oder pâte-sur-pâte-Dekoration wird das verglühte Porzellan ganz oder theilweise mit einer farbigen Masse überfangen, diese bei Silberschmelzhitze angefrittet und darauf mit Malerei aus weisser oder schwach gefärbter Masse versehen. Nach dem Auftragen der Malerei, welche plastisch aus der Ueberfangschicht hervorsteht, wird das Stück abermals bei Silberschmelzhitze verglüht und dann in seiner ganzen Grösse glasirt. Darauf erfolgt der Gutbrand des Stückes. Die Malerei erscheint nun als Zwischenschicht zwischen der farbigen Grundmasse und der durchsichtigen Glasur und erinnert in ihrer Wirkung an die Gemmenschnitzerei. Den Untergrund-

massen gibt man beim Hartporzellan meistens röthlich-braune und graue, mit Gold und Platin erzeugte und blaue, mit Kobalt erzeugte Töne. Ausgiebigere und mannigfaltigere Unterlagen kann man auf Weichporzellan erzielen.

Muffel-Dekor. Das vorzugsweise weiss hergestellte gebrannte Geschirr wird über der Glasur mit leichtflüssigen Farben bemalt, welche man in der Muffel bei einer zwischen 700 und 850° liegenden T. einbrennt. Der farbige Dekor besteht entweder nur in Vergoldung oder in der Anwendung der sogen. Schmelzfarben in Verbindung mit Gold- oder Metallüberzügen.

Vergoldung des Porzellans. Man unterscheidet die matte oder sogen. echte Vergoldung und die Vergoldung vermittelst Glanzgold.

a) Die echte Vergoldung. Au wird aus seiner Auflösung in Königswasser entweder durch Eisenvitriol, durch SO_2, durch salpetersaures Quecksilberoxydul, oder nach Brescius (Thonind.-Ztg. 1891. **15.** 832) aus alkalischer Lsg. durch Oxalsäure in möglichster Feinheit abgeschieden. Nach Teuchner (Sprechsaal 1889. 22. 961) ist die Fällung mit $HgNO_3$ am geeignetsten, da sich das Au dabei ungemein fein vertheilt und ohne jeden Verlust gewaschen werden kann. Als Versatz für Massivgold (oder Aufsatzgold) gibt derselbe auf 100 g gefälltes metallisches Au 9,2 g basisches Wismuthnitrat und 9 g Chlorsilber an; zur Anfertigung von Polirgold wird es bis zu zwei Dritteln seines Gewichts mit HgO verrieben, welches sich beim Einbrennen ohne Rückstand verflüchtigt.

Der äusserst fein verriebene Versatz wird getrocknet und zum Malen mit Dicköl und Terpentin wieder angerieben und mit dem Pinsel oder mittelst Druck auf den zu vergoldenden Gegenstand aufgetragen. Für leichtflüss. Au macht man einen Zusatz von borsaurem Blei, das durch Fällen einer neutralen Pb-Lsg. mittelst Borax erhalten wird (Müller, Fabr. d. für d. Glas-, Email- und Porzellanmalerei geeigneten Farben. **1880.** 119).

Muschelgold ist ein reines, mit etwa 0,001 Cu legirtes Blattgold, welches mit Zucker oder Honig oder Salz verrieben ist. Es wurde in Sèvres zur Dekoration des alten Frittenporzellans (Pâte tendre artificielle vieux Sèvres) angewendet und ist auch anderwärts häufig in Gebrauch.

Der Farbenton des Au kann durch Zusatz von Ag, Pt oder HgO nüancirt werden; man unterscheidet z. B. von rothem Au solches, welches durch metallisches Ag ins Grünliche übergeführt ist.

Zur Belebung des mit den Metallen gemalten Ornaments dient die sogen. Goldunterlage, mittelst deren man die Reliefgolddekoration herstellt. Auf die Glasur wird erst das Au aufgetragen, darauf die Goldunterlage, ein mit Porzellanmasse versetzter Fluss oder eine schwer erweichende Emaille, aufgesetzt und diese nach dem Einbrennen nochmals mit Au überzogen. Alle Metallfarben erscheinen nach dem Brennen glanzlos, da das Feuer nur so weit gesteigert wird, dass das mit Fluss versetzte Metall auf der Glasur haftet. Dies geschieht bei dem Muffelfeuer von etwa 700 bis 800°. Mit Achat kann man in dieses matte Gold Zeichnungen einkratzen, oder es mit demselben poliren, auch macht man es durch Reiben mit feuchtem Sand mattglänzend.

Platinmohr wird in Verbindung mit gefälltem Ag, HgO und basischem Wismuthnitrat wie Au zur Dekoration verwendet. Versetzt man Au mit grünen, rothen oder braunen Schmelzfarben, so erhält man bronzeartige Töne, welche gleichfalls zur Dekoration geeignet sind.

b) Glanzgolddekoration. Im Jahre 1830 machte Kühn in Meissen ein Verfahren ausfindig, bei welchem das Au gleich nach dem Einbrennen auf dem Porzellan als glänzende Schicht erscheint. Das so hergestellte Au-Präparat, dessen Bereitung lange Zeit in Meissen als Geheimniss gewahrt wurde, wurde Glanzgold genannt. Heute wird dasselbe an vielen Orten fabrikmässig dargestellt; es ist eine wenig dickflüssige, braunschwarze Flüss. von angenehmem aromatischem Geruch, die mit dem Pinsel aufgetragen, alsbald auf dem Porzellan verharzt, ohne fest zu trocknen. Das Glanzgold enthält meist nur 10% reines Au; gute Präparate kommen u. a. von Bergeat (Passau) und Schering (Berlin) in den Handel.

Vorschriften zur Bereitung von Glanzgold, Glanzplatin oder Glanzsilber haben Dutertre (D. **161**. 44; **182**. 254), Schwarz und Andere gegeben (D. **197**. 243). Schwarz kocht aus 10 g Schwefelblumen und 50 g an der Luft theilweise verharztem Terpentinöl einen Schwefelbalsam, den er nach dem Erkalten mit gleich viel Lavendelöl verd. 8 bis 9 Thle. dieses Gemisches werden mit $AuCl_3$-Lsg. versetzt, welche 1 Thl. Au enthält, und mit dem Pistill anhaltend in einem Mörser verrieben. Hierbei ist eine HCl-Entwickelung wahrnehmbar. Die dicke, harzige Flüss. löst sich in frischem Zustand in Lavendelöl auf. Das Reiben wird so lange fortgesetzt, bis keine ungelösten $AuCl_3$-Kryst. mehr wahrzunehmen sind. Nachdem die Flüss. noch 24 Stdn. in der Reibschale gestanden hat, mischt man basisches Wismuthnitrat hinzu (auf 2 Thle. Au 1 Thl. Wismuthnitrat), damit das Au auf der Porzellanglasur fester haftet, und lässt die Mischung wieder etwas stehen. Dann verd. man mit dem gleichen Vol. CS_2, filtr. durch ein trockenes Faltenfilter und lässt das Glanzgold an einem warmen Orte stehen, wobei CS_2 wieder verdunstet und die Flüss. bis zur Syrupkonsistenz verdickt wird. Bei sehr schwacher Rothglut brennt das Präparat mit glänzender, hochgelber Farbe festhaftend auf. Auf galvanischem Wege kann die Glanzvergoldung verstärkt werden; die so erhaltene mattglänzende versilberte oder vergoldete Schicht wird dann mit dem Achat gravirt; dieses Verfahren ist in neuerer Zeit durch das Beispiel der Franzosen vielfach in Aufnahme gekommen.

In ähnlicher Weise wie Glanzgold werden auch Glanzplatin und Glanzsilber hergestellt und benutzt.

Das Aufbrennen der echten Vergoldung erfordert meist ein höheres Feuer als das der Schmelz- oder Muffelfarben; in Folge dessen werden die Porzellangeschirre zuerst mit dem Golddekor versehen und dieser aufgebrannt, darauf mit den Farben bemalt und zum zweiten Mal in die Muffel gegeben.

Die Muffelfarben. Die Muffelfarben sind leichtschmelzbare Blei-Borsäuresilikate, welche aus einem farblosen Fluss bestehen und als färbende Bestandtheile Metalloxyde enthalten. Als solche kommen in Betracht: Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Cr, U, Sb, Ir und Pt, ferner die chromsauren Verbindungen des Pb, Ba und Fe, AgCl und Cas-

sius'scher Goldpurpur; ausserdem das nicht färbende SnO_2 und ZnO, die Arsensäure und die Knochenasche.

a) Die Bereitung der Farbflüsse. Wächter, dem wir sehr schätzbare Erfahrungen über die Bereitung von Muffelfarben verdanken, empfiehlt folgende neun aus Quarz, Mennige und Borax bereitete Flüsse (vergl. Müller 1880. 97) in Gewichtstheilen:

1. zu Schattirblau: 1 Thl. Quarz, 2 Thle. Mennige;
2. zu Luftblau und Blauviolett: 1 Thl. Quarz, 4 Thle. Mennige;
3. zu Hell- und Dunkelgelb: 1 Thl. Quarz, 8 Thle. Mennige;
4. zu Deckweiss: 1 Thl. Quarz, 1 Thl. Mennige, 1 Thl. (calcin.) Borax;
5. zu Violett mit Gold: 2 Thle. Quarz, 4 Thle. Mennige, 1 Thl. (calcin.) Borax;
6. zu Purpur mit Gold: 1 Thl. Quarz, 2 Thle. Mennige, 1 Thl. (calcin.) Borax;
7. 2 Thle. Quarz, 5 Thle. Mennige, 1 Thl. (calcin.) Borax;
8. zu Iridiumschwarz: 3 Thle. Quarz, 12 Thle. Mennige, 1 Thl. (calcin.) Borax;
9. zu Dunkelgelb: 2 Thle. Quarz, 6 Thle. Mennige, 1 Thl. (calcin.) Borax.

Eine zwischen den Flüssen 1 und 2 stehende Fritte ist der sogen. Rocaillefluss, bestehend aus 1 Thl. Sand und 3 Thln. Mennige.

Die zu den Flüssen dienenden Bestandtheile werden trocken zusammengewogen und in einer Reibschale gemischt, sodann durch ein Sieb von etwa 400 Maschen auf 1 qcm gepinselt und entweder in einem hessischen Tiegel geschmolzen und nach dem Klarfliessen ausgegossen oder durchgetropft und in Wasser abgeschreckt. Derartige Oefen werden mit Holz- bezw. Kohlenfeuer (Thonind.-Ztg. 1884. 8. 16) oder mit Gas betrieben, letztere in der von Seger (Thonind.-Ztg. 1889. 13. 16) oder in der von Rössler (Sprechsaal 1888. 883) angegebenen Bauart.

Die ersteren zeigen folgende Bauart (Fig. 183): *a* ist die Planrostfeuerung, welche durch die mit einer Chamotteplatte zu bedeckende Oeffnung *b* mit Steinkohlen gespeist wird. Der eigentliche Ofenraum *c* ist gebildet durch ein Gewölbe, in dessen Mitte hinter einander zwei hessische Tiegel *d* angebracht sind. Die Tiegel haben am Boden eine mit einer Oeffnung von 3 bis 4 mm durchbohrte Nase zum Ausfliessenlassen der flüssigen Glasur in darunter gestellte, mit Wasser gefüllte Gefässe. Die Tiegel stehen über einer Oeffnung *f* am Boden des Ofens auf einem ringförmigen Untersatz von Tiegelmasse *e*. Zum Schutz gegen Abkühlung und zur Vertheilung des Feuers sind in den Ofenraum zwei Schirmwände *g* und *h* vor und hinter den Tiegeln als durchbrochene Steinwände aufgeführt. Zum Einschütten des Glasursatzes dienen die Oeffnungen *i*, welche ebenfalls durch Platten verschliessbar sind. *k* ist der Abzug des Feuers.

Die zuerst von Seger vorgeschlagenen und construirten Gasöfchen (Fig. 184) sind in erster Linie für den Laboratoriumsgebrauch bestimmt, um kleinere Quantitäten der Flüsse und Glasuren für Versuchszwecke schnell einzuschmelzen oder um Proben jeder Art zu brennen. Man erreicht in etwa einer halben Stunde mit denselben Ag-Schmelzhitze,

in etwa drei Viertelstunden Au-Schmelzhitze und kann sogar Proben von Hartporzellan in ihnen brennen. Durch Regulirung der Bunsenbrenner kann die Flamme reduzirend oder oxydirend eingestellt werden. Die Verbrennungsgase werden durch ein absteigendes Blechrohr in einen gut saugenden Schornstein abgeführt; dieses ist von einem zweiten Eisenblechmantel umgeben, zwischen beiden steigt die sich durch das Bestreichen des inneren Rohres vorwärmende Luft auf, welche sich mit der aus den Bunsenbrennern austretenden Flamme mischt. Derartige Oefchen sind vielfach in Anwendung gekommen und durch das von Seger begründete Laboratorium der Thonindustrie-Ztg. zu beziehen.

b) Die Verwendung der Metalloxyde zu den Farbtönen. Zur Herstellung der verschiedenen Farbtöne werden die Flüsse entweder mit den reinen geglühten Metalloxyden zusammengeschmolzen

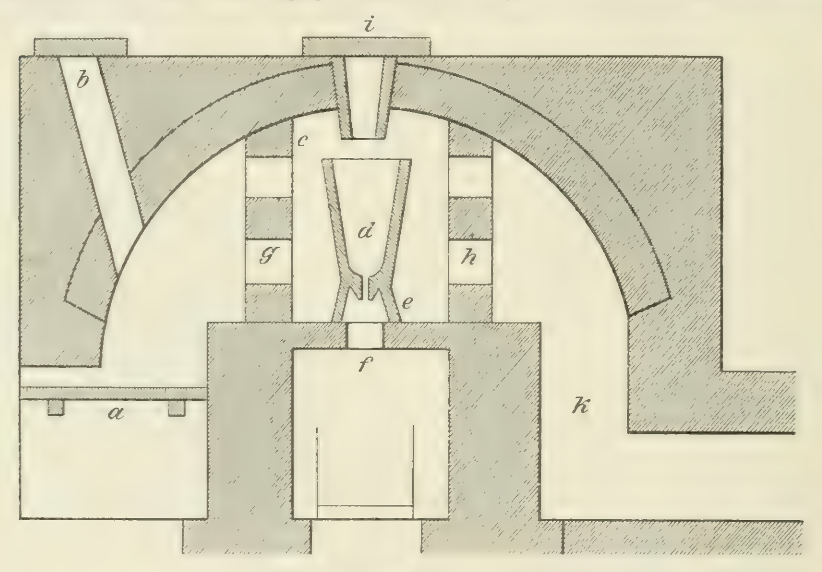


Fig. 183. Glasurschmelzofen.

oder die Metalloxyde werden in Säuren gelöst, als Hydrate gefällt und den Farbflüssen mechanisch beigemengt.

Schwarze Farben werden ausser mit dem zuerst von Frick (D. 194. 163) angewandten IrO_2 durch Zusammenschmelzen von Fe_2O_3 und Co_2O_3 oder von Fe_2O_3, Co_2O_3 und Mn_2O_3 oder CuO hergestellt. Man thut gut, die Metalle in HCl zu lösen und die Mischungen derselben, in den erforderlichen Verhältnissen gemengt, mit Na_2CO_3 auszufällen. Ein gutes Schwarz erhält man durch Auflösen von 7,50 Thln. Mn_2O_3, 5,75 Thln. CuO, 6 Thln. Co_2O_3, Ausfällen der Mischung mit Sodalsg., Waschen, Trocknen und mässiges Glühen des Niederschlages. Hierzu gibt man die vier- bis sechsfache Menge Flussmittel, je nachdem man die Farbe streng oder weichflüss. haben will.

Graue Farben erhält man durch Vermischen von schwarzen mit helleren Farben oder durch dünnes Legen des schwarzen Tones. Ein sehr gutes Grau wird aus 1 Thl. Platinmohr und 4 bis 5 Thln. Fluss hergestellt.

Die blauen Farben werden mit Hülfe von Co dargestellt; unbedingtes Erforderniss für die Reinheit des Tones ist es, dass das Co frei von Fe_2O_3 ist. Reiner Fe-freier MnO_2 nüancirt die Co-Farben nach Indigoblau; hellere Töne erhält man durch Zusatz von ZnO. Türkisblau erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Co_2O_3, 3 bis 4 Thln. ZnO, 1 Thl. calcin. Borax, 5 Thln. Rocaillefluss (Müller, Die Fabr. d. für Glas-, Emaille- u. Porzellanmalerei geeign. Farben. 4. Aufl. 104). Sehr schöne blaue Farben stellt man durch Tränken von reinem Thonerdehydrat mit lösl. Co-Salzen (Thénards Blau) dar.

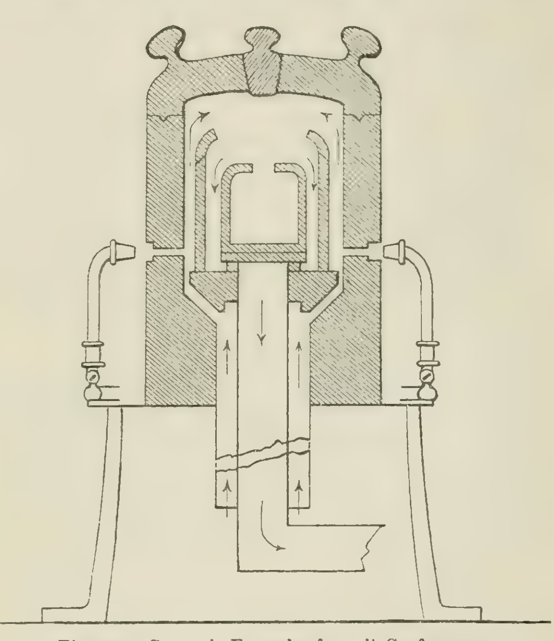


Fig. 184. Seger's Versuchsofen mit Gasfeuerung.

Grüne Farben werden vermittelst Cr_2O_3 und CuO dargestellt; die blaugrünen Töne bereitet man durch Zusatz von Co. Smaragdgrün erhält man nach Müller durch Zusammenreiben von 1 Thl. CuO, 10 Thln. Antimonsäure und 30 Thln. Rocaillefluss.

Die Grundlage der gelben Farben bildet das antimonsaure Bleioxyd (Neapelgelb); ausserdem kommen für Gelb noch in Betracht: Uranoxyd, Bleichromat, Baryumchromat und basisches chromsaures Wismuth. Durch Zusatz von Fe_2O_3 erhält man die Orangetöne, durch Zusatz von kohlensaurem Nickeloxydul gelbbraune Nüancen.

Korallenrothe Farben werden mit basisch chromsaurem Bleioxyd hergestellt, unter Anwendung borsäurefreier Flüsse; die Borsäure verwandelt das Roth in Gelb.

Ziegelrothe bis kastanienbraune Farben haben im Wesentlichen Fe_2O_3 als färbenden Bestandtheil. Zu den hellrothen Tönen verwendet man mässig geglühtes (durch Glühen von Eisenvitriol dargestelltes) Fe_2O_3, welches man mit dem Flussmittel, ohne das Gemisch zu schmelzen, zusammenreibt. Zu den kastanienbraunen Farben bedient man sich des gefällten Eisenoxydhydrates, welches man mit dem Fluss ebenfalls zusammenmischt. Um das Braun beständiger zu machen, gibt man ZnO zu. Meistens werden gleiche Gewichtstheile Fe und Zn in HCl gelöst und mit Na_2CO_3 ausgefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit NaCl heftig geglüht und dann mit dem Fluss verrieben. Zum Theil setzt man dem Fe und Zn auch etwas Co_2O_3 oder Ni_2O_3 bei, die man gleichfalls mit auflöst und ausfällt.

Die Goldfarben umfassen die purpurrothen, karminrothen und violetten Farbentöne und werden im Allgemeinen mit Hülfe des Cassius'schen Goldpurpurs dargestellt. Dieser entsteht, wenn eine Sn-Lsg., in welcher Sn als Chlorür und Chlorid enthalten ist, in eine verd. $AuCl_3$-Lsg. gegossen wird. Um das Verhältniss von $SnCl_4$ zu $SnCl_2$ immer in gleicher Weise einhalten zu können, schlägt Bolley (D. 83. 51) als Ausgangsmaterial das Pinksalz: $SnCl_4 . 2NH_4Cl$ vor. 10 Thle. Pinksalz, 40 Thle. H_2O und 1,07 Thle. Stanniol werden bis zur Lsg. des Sn erw. und danach mit 140 Thln. H_2O versetzt. Diese Flüss., welche das $SnCl_2$ und $SnCl_4$ im Verhältniss des Sesquichlorides: $(SnCl_4 . 2NH_4Cl)_3 + Sn = (SnCl_6)_2 + 6NH_4Cl$ enthält, wird in eine Lsg. von 1.34 g metallischem Au in Königswasser gegossen, die durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreit und dann mit 500 Thln. H_2O verd. ist. Der purpurne, das Au in feinster Vertheilung enthaltende Niederschlag setzt sich auf Zusatz von einigen Tropfen H_2SO_4 leicht ab und kann durch Dekantiren gewaschen werden. Der feuchte Purpur wird mit dem Fluss (vergl. oben) gemengt; der Zusatz von wenig Chlorsilber erzeugt Karmin; mit etwas Co_2O_3 vermischt, das man am besten vorher mit dem Fluss verschmolzen hat, nüancirt der Purpur noch Violett.

Ausser diesen Muffelfarben kommen für die Dekoration von Porzellan noch die sogen. Lüster in Betracht. Dies sind aus Metallresinaten erzeugte ungemein dünne Metallüberzüge, welche, an sich theils farblos, theils gefärbt, eine erhöhte Brechung des Lichtes herbeiführen. Die Lüster werden als sehr verd. Lsgn. mit dem Pinsel auf die glasirten Porzellane aufgetragen. Man theilt die Lüster ein in: farblose, gefärbte oder Kombinationslüster.

Schwarz (D. 197. 243 ff.) stellt die Lüsterfarben her durch Fällung der Metallsalzlsgn. mit einer möglichst neutralen Harznatronseife und verfährt dabei folgendermaassen:

Helles wasserartiges Fichtenharz wird im Sandbad vorsichtig geschmolzen, bis alles zum Aufschäumen Anlass gebende H_2O entwichen ist und die Masse ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wird die spröde Masse gepulvert. 30,2 g von diesem Harz werden zur Bereitung der Harzseifenlsg. in 100 ccm Normalnatronlsg. unter Kochen gelöst und die Lsg. auf 1000 ccm verd., so dass 100 ccm genau 0,312 g Na_2O entsprechen.

Zur Herstellung der harzsauren Metalloxyde werden reine, gut krystallisirte, in H_2O lösl. Metallsalze verwendet; auf je 1 Aeq. Säure, welche mit dem zu fällenden Metallsalz verbunden ist, wird so viel der Harzseifenlsg. abgemessen, als sie 1 Aeq. Natron enthält. Die Metallsalze werden in nicht zu wenig heissem H_2O gelöst und die ebenfalls erw. Harzseifenlsg. wird unter Umrühren zugegeben. Nach dem Absetzen wäscht man auf dem Filter mit heissem H_2O aus und lässt die Niederschläge mit dem Filter auf einer porösen Thonplatte an der Luft oder bei sehr gelinder Wärme trocknen. Die leichten pulverigen Niederschläge lösen sich in Lavendelöl beim Erwärmen auf; die Lsgn. können direkt oder nach Abdampfen des Oelüberschusses als Lüsterfarben verwendet werden.

Als farblose Lüster werden Bi-, Pb- und Zn-Lüster verwendet.

Die farbigen Lüster werden mit Fe_2Cl_6, essigsaurem oder salzsaurem Uranoxyd, Chromalaun, Mangansulfat, schwefelsaurem Nickel-

oxydkali, $CuCl_2$, schwefelsaurem Kobaltoxydkali und salpetersaurem Kadmium dargestellt.

Als Kombinationslüster sind besonders die Au-Lüster durch Vermischen von Glanzgold mit Bi-Lüster, die Bi_2O_3-Cr_2O_3-Lüster, die PbO-Cr_2O_3-Lüster, die ZnO-Co_2O_3- und die Thonerdekobaltoxydullüster erwähnenswerth.

c) Einbrennen der Schmelzfarben. Die möglichst fein gemahlenen Farben, welche auf der Palette mit Terpentin und sogen. Dicköl, d. h. oxydirtem Terpentinöl, innig verrieben werden, und die übrigen vorstehend besprochenen Dekorationsmittel werden entweder mittelst eines Pinsels mit der Hand oder durch Druckverfahren auf den zu verzierenden Gegenstand aufgetragen. Danach werden sie in besonders für diesen Zweck konstruirten Oefen, den sogen. Muffeln, eingebrannt. Erst nach diesem Brennprozess erscheinen sie als festhaftende glänzende Ueberzüge, die in Folge ihrer Leichtflüssigkeit bei der zum Aufbrennen angewendeten Hitze nicht allein an sich flüssig werden, sondern auch durch ihren Gehalt an Flussmitteln auf diejenigen Stellen der Glasur, welche sie bedecken, oberflächlich erweichend einwirken, so dass sie mit der Glasur sich fest verbinden.

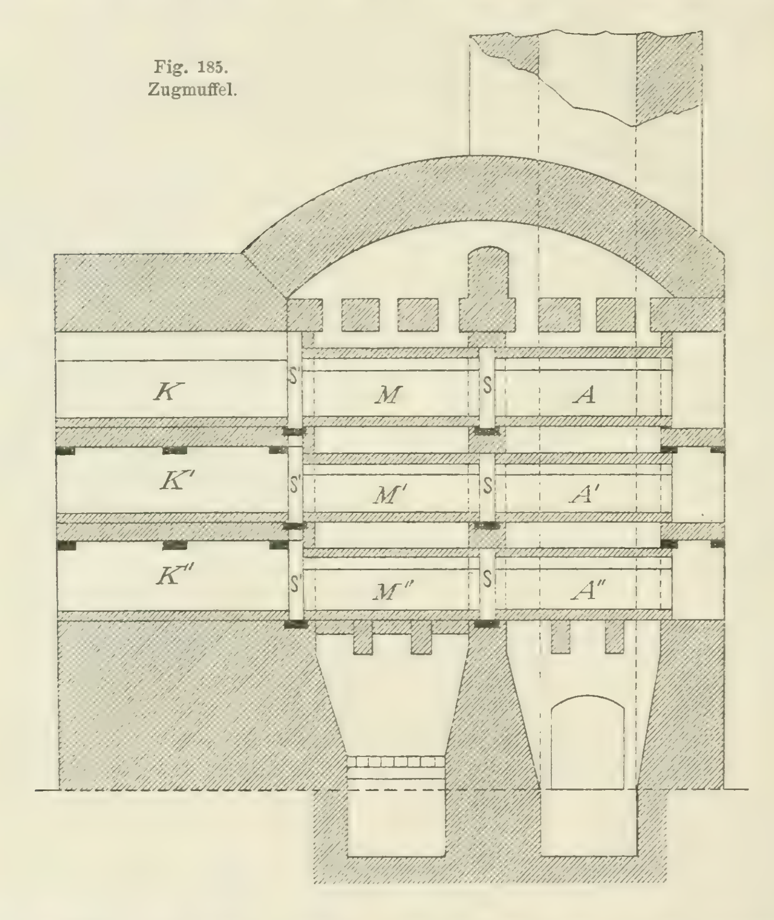
Da die in den Farben enthaltenen Flussmittel sehr blei- und alkalireich sind, so muss beim Einbrennen die direkte Einwirkung reduzirender Gase ferngehalten werden, um das Verrauchen der Farben zu verhüten. Man brennt die dekorirten Gegenstände daher in Chamottekästen, welche in sich geschlossen, ringsum vom Feuer umspült werden. Diese sogen. Muffeln werden entweder im Ganzen aus Chamotte und feuerfestem Thon geformt, oder aus einzelnen Chamottekacheln aufgebaut. Die vordere Oeffnung, welche zum Einsetzen der Waaren dient, wird durch zwei Platten geschlossen.

Es ist zweckmässig, die Muffeln mit Holz zu feuern, sofern Schmelzfarben in ihnen gebrannt werden sollen. Geringwerthige Fabrikate brennt man mit Stein- oder Braunkohlen. Neuerdings geht man an der Königl. Porzellan-Manufaktur zu Meissen wegen der hohen Holzpreise fast ganz zur Kohlenfeuerung über und verwendet Braunkohle mit etwa $1/3$ Vol. Coakszusatz, um die Rauchentwickelung zu mindern. Eine für Massenfabrikation besonders zweckmässige Muffelkonstruktion ist umstehend abgebildet. Es ist dies das System der sogen. Zugmuffeln (Sembach, Die Zugmuffeln. Sprechsaal 1892. 25. 409) oder Durchschiebemuffeln. A, A_1, A_2, sind die Aufwärme-, M, M_1, M_2 die eigentlichen Schmelz- und K, K_1, K_2 die Kühlmuffeln. Die Aufwärmemuffeln sind frisch und mit neuen Waaren gefüllt; sobald sie eine gewisse T. erreicht haben und die nebenliegende Schmelzmuffel gut ist, werden die Schieber S und S_1 gezogen, die Kühlmuffel wird entleert, die gut gebrannte Muffel zum Kühlen gesetzt und die angewärmte zum Gutbrennen. Auf diese Weise wird der Betrieb ein kontinuirlicher und sehr ökonomisch; diese Muffeln sind aber nur zum Brennen kleinerer, wenig empfindlicher Gegenstände geeignet. Grössere Porzellangegenstände müssen äusserst langsam erwärmt werden, da sie sonst leicht zerspringen. Durch ein Schaurohr im Vorsetzer beobachtet man das Steigen der T., indem man das Umschmelzen von Kegeln, welche aus den für die Farben verwendeten Flüssen bereitet werden, beobachtet. Oder

man brennt nach Zugproben ab, indem man kleine Porzellanscherben, welche mit den zu brennenden Farben bestrichen sind, an Eisendraht durch das Schaurohr in die Mitte der Muffel einführt. Durch zeitweiliges Herausziehen überzeugt man sich von dem Glanz, den die Farben annehmen, und hört mit dem Feuern auf, sobald die Proben spiegelnd genug sind.

Für den Glanz und die Lebendigkeit der Farben ist es von Wichtigkeit, dass die nahe ihrem S. liegende T. eine möglichst kurze

Fig. 185.
Zugmuffel.



Zeit anhält. Je länger nämlich ein Glasfluss einer Hitze ausgesetzt ist, welche seinem S. nahe liegt, desto leichter entglast er; es bilden sich meist nur unter der Lupe oder dem Mikroskop wahrnehmbare Kryställchen an der Oberfläche bezw. durch den ganzen Glasfluss, welche dem blossen Auge als Erblindung erscheinen. Demnach ist von dem Augenblick an, in dem die Muffel dunkel kirschroth erscheint, bis zu dem zu erreichenden Hitzegrad möglichst schnell zu brennen, und sobald die nöthige T. erreicht ist, bis zu eben noch sichtbarer Glut schnell abzukühlen. Nachdem die Muffel durch Offenlassen der Züge weit genug abgekühlt ist, verschliesst man die Feue-

rung lose durch Chamotteplatten und lässt völlig erkalten (am besten eine Nacht über stehen), bevor man die Gegenstände herausnimmt.

b) Weichporzellan.

1. Das Frittenporzellan.

Schon bevor im Jahre 1709 in Sachsen Johann Friedrich Böttger das Hartporzellan erfand, wurde seit 1695 in Frankreich (vergl. Türrschmiedts Notizbl. **13**. 100) von Morin in St.-Cloud eine Art Porzellan angefertigt, welches aus einer glasartigen Fritte bestand, die durch wenig Thon verbunden war. Den Anlass zur Herstellung dieses glasartigen Porzellans hatte Réaumur gegeben. Dasselbe nähert sich in seiner Zusammensetzung derjenigen des Glases; es erweicht sehr leicht und ist ein durch Entglasung milchglasartig durchscheinend gewordenes Erzeugniss.

Die Masse besteht aus einer Fritte von:

Geschmolzenem Salpeter	22	Thle.
Kochsalz	7,2	
Soda	3,6	
Alaun calcin.	3,6	
Gyps	3,6	
Sand	60,0	

Die Mischung wird gefrittet, gepulvert und mit heissem Wasser gewaschen; darauf wird eigentliche Porzellanmasse aus folgenden Bestandtheilen zusammengewogen:

Fritte	75	Thle.
Kreide	17	
Kalkmergel	8	

Die an sich wenig plastische Masse muss entweder durch Zusätze (von Schmierseife und Pergamentleim oder durch Gummi bis zu einem Achtel des Gewichtes der Masse) bildsam gemacht werden oder als Gussmasse, wie es seit einer Reihe von Jahren in Sèvres mittelst komprimirter Luft geschieht (vergl. Kerl, Thonw.-Ind. 2. Aufl. 218), verwendet werden.

Die Pb-haltige Glasur besteht aus:

Bleiglätte	38	Thle.
Geglühter Sand	27	
Gebr. Feuerstein	11	
Pottasche	15	
Soda	9	

Vor der Verwendung wird die Glasur durchgeschmolzen, zerrieben, gemahlen und mit Wasser gewaschen.

Der eigentliche Garbrand dieses Porzellans geschieht, ohne dass es von der Glasurschicht bedeckt ist. Wegen seiner Leichtflüssigkeit muss es besonders sorgfältig gestützt werden. Nach dem ersten Brand ist das Biskuit nicht mehr saugend, die Glasur wird daher in dickflüssigem

Zustand aufgegossen. Das Aufbrennen der Glasur geschieht bei niedrigerer Hitze als das Brennen des Biskuits.

Das Porzellan ist schön durchscheinend und von feinkörnigem Bruch; in Folge seines geringen Thonerdegehaltes aber ist es gegen Temperaturwechsel sehr empfindlich. In neuerer Zeit ist die Herstellungsweise dieses Porzellans in Sèvres durch ein natürliches Weichporzellan mehr verdrängt worden.

2. Das Knochenporzellan.

Zum Unterschied von dem französischen sogen. „künstlichen" weichen Porzellan (pâte tendre artificielle) wird das englische Knochenporzellan „natürliches" genannt (pâte tendre naturelle), weil man sich zu seiner Herstellung natürlicher Rohprodukte, keiner Fritten oder Gläser bediente. Es wurde zuerst 1752 von Cheffers zu Liverpool verfertigt und hat mit dem Frittenporzellan gemeinsam, dass es viel leichter schmelzbar ist als das sogen. echte Feldspathporzellan.

Petrik untersuchte nach Entfernung der Glasur englisches Knochenporzellan, welches folgende Zusammensetzung hatte (Z. ang. Ch. 1888. 446):

SiO_2	34,83 %
Al_2O_3	19,36
P_2O_5	18,65
CaO	25,45
MgO	0,66
K_2O	1,34
	100,04 %

Die wahrscheinliche Zusammensetzung der Masse gibt er unter Anwendung von Cornish Stone (welcher in seiner Zusammensetzung aber immer Schwankungen aufweist) als folgende an:

Kaolin oder China clay . . .	42,4 Thle.
Cornish Stone	22,0
Knochenasche	44,0

Wendet man statt Cornish Stone Orthoklas an, den man von gleichmässiger Zusammensetzung immer beschaffen kann, so berechnet sich das Porzellan zu folgenden Theilen:

Zettlitzer Kaolin oder China clay . .	45 Thle.
Orthoklas	7,8
Quarz	8,9
Knochenasche	44,0

Mit ungarischem Thon von Kovászó stellte Petrik ein gutes Knochenporzellan von folgender Zusammensetzung her:

Kovászóer Erde	45 Thle.
Knochenasche	44
Feldspath	8,3
Quarz	11,1

Auf diesem Porzellan hält nach Petrik (l. c.) ohne Haarrisse folgende Glasur:

Zettlitzer Kaolin	26,0 Thle.
Quarz	35,2
Mennige	35,0
Calcinirter Borax	8,0

200 Thle. dieser Fritte werden vermahlen mit:

Feldspath	55,0 Thle.
Quarz	10,8
Mennige	35,0

Wie das Frittenporzellan, so wird auch das Knochenporzellan ohne Glasur als Biskuit in höherem Feuer gar gebrannt und darauf bei niederem Feuer in der Muffel mit Glasur versehen.

Die Knochenporzellanmassen, welche alle einen hohen Kaolingehalt aufzuweisen haben, lassen sich sehr gut auf der Scheibe verarbeiten. Für die Anfertigung dünnwandiger zierlicher Tassen und Schalen zieht man das Giessen vor, da es weniger Schwierigkeiten bietet und wohlfeiler ist. Beim Brennen sind sie jedoch sehr empfindlich. In Folge des hohen Gehaltes an Kalk, welcher ein sehr energisches Flussmittel ist, liegen der Sinterungspunkt und der Schmelzpunkt der Massen sehr dicht zusammen; daher kommt es vor, dass eine Masse kurze Zeit, nachdem sie gesintert ist, auch schon umschmilzt. Aus diesem Grunde werden grosse Stücke durch Unterlagen und Ringe möglichst gestützt oder in Feuerstein- oder Quarzpulver eingehüllt, um Verbiegungen zu vermeiden.

Nach dem Brennen zeichnet sich das Knochenporzellan durch seine hohe Durchscheinbarkeit, die Weisse des Scherbens und durch seine Leichtigkeit vor anderen Fabrikaten vortheilhaft aus.

Die Dekoration des französischen Fritte- wie des englischen Knochenporzellans wird sowohl unter der Glasur wie auf derselben angebracht. In ersterem Falle benutzt man dazu die in der Steingutindustrie gebräuchlichen Unterglasurfarben (siehe diese); im letzteren Fall die Schmelzfarben, wie sie beim Hartporzellan beschrieben sind.

Die Herstellung des Knochenporzellans ist besonders in England ausgebildet, es ist für Zier- und Luxusgegenstände sehr geeignet wegen seiner hohen Dekorationsfähigkeit. Da es jedoch ein leicht zerbrechliches Fabrikat ist, so hat sich in England als Hausgeräth das Steingut eingebürgert. In Deutschland wurde seine Herstellung wohl hie und da als Biskuit- oder Figurenporzellan aufgenommen, zu einem eigentlichen Wettbewerb mit dem dauerhafteren Hartporzellan ist es aber auf dem deutschen Markt nicht gekommen.

3. Seger-Porzellan oder Weichporzellan nach Art des Japanischen.

Aus der Untersuchung japanischer Massen, welche trotz ihres niedrigen Gehaltes an plastischen Materialien eine grössere Bildsamkeit als die gewöhnlichen Hartporzellanmassen zeigten, folgerte Seger (Thonind.-Ztg. 1880. 4. Nr. 18, 19), dass die Japaner für die Herstellung dieses natürlichen Weichporzellans zum Theil oder überhaupt

sogen. weiss brennende plastische Thone verwendeten, wie sie in Europa zur Steingutfabrikation dienen. Dieser Gedanke wurde bahnbrechend für die Herstellung eines neuen, nur aus Thonsubstanz, Quarz und Feldspath bestehenden leichtflüssigen sogen. Weichporzellans, und das von Seger in dieser Weise in der Königl. Porzellanmanufaktur zu Berlin hergestellte Fabrikat, unter dem Namen Seger-Porzellan bekannt, ist als das erste derartige Erzeugniss (zu Anfang des Jahres 1880 zuerst hergestellt) zu verzeichnen. Später sind andere Fabriken, so Sèvres, diesem Beispiele gefolgt.

Die Fabrikation, zu Anfang geheim gehalten, ist erst in neuester Zeit der Oeffentlichkeit übergeben (Thonind.-Ztg. 1891. 15. 769; Rep. 1891. 15. 285). Während bei den Hartporzellanen der Thonsubstanzgehalt grösser ist als der Quarz- und Feldspathgehalt zusammen genommen oder diesem nahezu gleich kommt, so überragt beim Seger-Porzellan und seinen japanischen Vorbildern die Flussmittelmenge den Gehalt an kieselsaurer Thonerde (Thonsubstanz). Die mittlere Zusammensetzung von 16 europäischen Hartporzellanen sowie von einigen japanischen Massen entspricht folgenden Verhältnissen:

Europäische Hartporzellane:

		Im Mittel
Thonsubstanz . . .	67 bis 42 %	54 %
Quarz	29 bis 12	20
Feldspath	37 bis 17	26

Japanische Porzellane:

		Im Mittel
Thonsubstanz . . .	34 bis 25 %	27 %
Quarz	45 bis 41	43
Feldspath	35 bis 20	30

Hiervon ausgehend, wählte Seger für sein Weichporzellan eine aus 25 % Thonsubstanz, 45 % Quarz und 30 % Feldspath bestehende Masse unter Verwendung 1. des Kaolins von Zettlitz (97 % Thonsubstanz, 3 % Quarz), 2. des Kaolins von Sennewitz bei Halle (65 % Thonsubstanz, 35 % Quarz), 3. des Thons von Löthain (81 % Thonsubstanz, 19,0 % Quarz), so dass die verschiedenen Massen sich in Gewichtsprozenten zusammensetzten aus:

	I	II	III
Löthainer Thon von Rühle . .	31	15,5	15,5
Sennewitzer Kaolin	—	19,0	—
Kaolin von Zettlitz	—	—	13,0
Gemahlener Sand von Hohenbacka	39	35,5	41,5
Gemahlener Feldspath	30	30,0	30,0
	100	100	100

Diese Massen lassen sich auf der Scheibe leicht aufdrehen, sie sind durchweg plastischer als die gewöhnlichen, nur mit Kaolin hergestellten Hartporzellanmassen, aber in Folge ihrer grösseren Bildsamkeit beim Trocknen leichter zum Reissen und Verziehen geneigt. Diese Eigenschaften machen sich bei Verwendung sehr fetter bild-

samer Thone stets bemerkbar und werden dadurch verursacht, dass die einzelnen Thontheilchen der plastischen Thone sich beim Trocknen dichter an einander lagern als diejenigen der mageren Kaoline. Da das Trocknen der feuchten Thongegenstände an der Oberfläche schneller von Statten geht als im Innern, so sind die mit sehr plastischen Thonen hergestellten Massen weniger kapillar als die mit locker gelagerten Stoffen erzeugten; die oberste Schicht der Gegenstände zieht sich bei fortschreitender Trocknung zusammen und der Austritt der Feuchtigkeit aus dem Innern wird erschwert, wenn man nicht dafür Sorge trägt, dass sich der Trockenprozess langsam und gleichmässig vollzieht. In Folge des höheren Flussmittelgehalts (Quarz und Feldspath) ist das Seger'sche Weichporzellan nach dem Brennen durchscheinender als Hartporzellan; es brennt bei niederer T. zwischen den S. der Kegel 8 und 10 der Seger'schen Reihe gar und ist bei oxydirendem Feuer durch Eisenoxydsilikate elfenbeinartig gelb gefärbt. Bei reduzirender Flamme wird der Scherben durch Eisenoxydulsilikate fast weiss bezw. blaugrau in Folge Einschluss von fein vertheiltem Kohlenstoff. Diese Erscheinung nennt man das Verrauchen, sie tritt bei Anwendung plastischer Thone leichter auf als bei Kaolinmassen, weil die Verdichtung bei ersteren früher und schneller eintritt als bei letzteren.

Die auf dem Seger-Porzellan verwendete Glasur wird nach dem Verglühen der Gegenstände bei Ag-Schmelzhitze wie beim Hartporzellan aufgetragen und im Glattbrand mit dem Porzellan zusammen gar. Hierin besteht ein wesentlicher Vorzug gegenüber den Fritten- und Knochenporzellanen, welche von leichtflüss. und daher weniger widerstandsfähiger Bleiglasur bedeckt sind.

Glasur. Von den für Hartporzellan in Betracht kommenden Glasuren unterscheidet sich die Seger-Porzellanglasur durch einen höheren Alkali- und niedrigeren Kieselsäuregehalt. Während die Hartporzellanglasuren im Allgemeinen auf 1 Aeq. Flussmittel (Kali, Natron, Kalk und MgO) 1 bis 1,25 Aeq. Thonerde und 8 bis 10 Aeq. Kieselsäure enthalten, also etwa der Formel:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO \end{matrix}\right\} 1\,Al_2O_3 \,.\, 10\,SiO_2$$

entsprechen, setzt sich die Seger-Porzellanglasur zusammen entsprechend der Formel:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO \end{matrix}\right\} 0{,}5\,Al_2O_3 \,.\, 4\,SiO_2.$$

Die bekannt gewordenen Weichporzellanglasuren, z. B. auch diejenigen von Limoges (Seger, Ueber die Zusammensetzung einiger ausländischer Massen für Hartporzellan. Thonind.-Ztg. 1880) und eine chinesische Seladon-Porzellanglasur (Thonind.-Ztg. 1891. 15. 636) weichen von dieser Zusammensetzung nur unwesentlich ab. Die Glasur wird hergestellt durch Mischen von:

	Gewichtstheile:	Molekulare Anordnung:
Feldspath	167,1	$0{,}3\,K_2O$, $0{,}3\,Al_2O_3$, $1{,}8\,SiO_2$
Marmor	70,0	$0{,}7\,CaCO_3$
Zettlitzer Kaolin . . .	51,8	$0{,}2\,Al_2O_3$, $0{,}4\,SiO_2$
Hohenbockaer Sand . .	108,0	$1{,}8\,SiO_2$

Die lufttrocken verwogenen, fein gemahlenen Materialien werden auf der Nassmühle zusammengemahlen. Die Glasur lässt den zart gelblichen Ton des Porzellans vollkommen durchscheinen; sie entspricht der Zusammensetzung des Normalkegels 4 der Seger'schen Reihe und wird beim Garbrand des Porzellans (Kegel 8 bis 10) blank, ohne abzulaufen. Sehr systematisch hat Seger die farbigen Glasuren der Zusammensetzung der farblosen Glasur angepasst, indem ein Theil des Kalkes durch eine äquivalente Menge der Monoxyde (CuO, CoO und NiO) bezw. ein Theil der Thonerde durch eine äquivalente Menge der Sesquioxyde (Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3 und U_2O_3) ersetzt wird. Dadurch ist man in der Lage über Glasuren von annähernd übereinstimmendem S. zu verfügen, was nicht der Fall sein würde, wenn die färbenden Metalloxyde einer gewissen Menge farbloser Glasur zugerechnet würden. Die Oxyde färben die Glasuren je nach dem von ihnen verwendeten Quantum; ihre Farbkraft ist jedoch eine verschiedene, am intensivsten färben Co und Cr; letzteres löst sich nur in geringem Maasse in dem farblosen Glasfluss. Bei Anwendung grösserer Mengen Cr_2O_3 macht das ungelöst gebliebene Cr_2O_3 die Glasuren undurchsichtig. Die Oxyde werden in Mengen von 0.5 bis 10% verwendet und zwar für: Blau: CoO; Hellgrün (Seladon): CuO; Dunkelgrün: Cr_2O_3; Gelb: U_2O_3; Dunkelgelb bis Braun: Fe_2O_3; Braun: Mn_2O_3 und NiO. Charakteristisch für Seger-Porzellan und zuerst von Seger als Scharffeuerglasuren in die Porzellantechnik eingeführt sind: die Uranglasuren, die pinkrothen Glasuren und die von dem chinesischen Porzellan übernommenen bezw. nacherfundenen blutrothen Cu_2O- (Sang de boeuf-) Glasuren. Die Pinkglasuren, durch Zusatz von höchstens 15% Pinkfarbkörper zur farblosen Glasur erzeugt, geben hellrothe, pfirsichblüthene bis dunkelkarmoisinrothe Töne, die Cu_2O-Glasuren kirschrothe bis dunkelschwarzrothe, stark leuchtende, oft ins Violette und Grüne spielende Nüancen. Während die Pinkglasuren nur in stark oxydirender Flamme entstehen, bedarf es zur Hervorbringung der mit Cu_2O herzustellenden blutrothen Töne einer stark reduzirenden Ofenatmosphäre, weil die Reduktion durch den Brennprozess bewerkstelligt werden muss. Fast gleichzeitig mit Seger oder wenig später sind in Oesterreich Bünzli und in Frankreich Salvétat, Ebelmann und Lauth mit erfolgreichen Versuchen zur Einführung der Cu_2O-Glasuren in die Porzellantechnik beschäftigt gewesen. (Lauth und Dutailly im Mon. de la Céram. et de la Verr. **1890**; Lauth: „La Manuf. nat. de Sèvres". Paris von Baillière **1889**. 223 ff. Sur les flammés et Céladons.)

Eine besondere Wirkung erzielt man durch das Auflegen einer mit Thonerdehydrat versetzten zweiten farbigen Glasurschicht (Seger, Thonind.-Ztg. **1891**. **15**. 852) auf die schon fertig glasirten und gebrannten Porzellane; das Thonerdehydrat bewirkt beim abermaligen Brennen der Geschirre ein starkes Schwinden der oberen Glasur, dieselbe zerreisst, bedeckt die andersfarbige Grundglasur nur theilweise, so dass diese in willkürlichen und darum sehr effektvollen Zeichnungen durchblickt. Diese Craquelé-Glasur ist von den von den Chinesen zuerst verwendeten, später auch von Lauth und Dutailly (Lauth, La Manuf. nat. de Sèvres **1889**. 298 ff.) nachgeahmten Glasuren zu unterscheiden, da letztere in sich haarrissig sind. Das netzartige Reissen der Glasur in letzterem Sinne tritt bei ungleichem Ausdehnungskoeffizienten von

Masse und Glasur ein. Man beobachtet diese Erscheinung schon, wenn Masse und Glasur zwar übereinstimmen, aber die Gare der Porzellane nicht erreicht oder erheblich überschritten ist, denn die Uebereinstimmung zwischen beiden Materialien in Bezug auf Ausdehnung und Zusammenziehen wird immer nur für eine relative T., die Gare, erreicht. Das beabsichtigte Craqueliren wird durch Abweichungen der Glasur von der normalen Zusammensetzung bewirkt, indem die Glasur entweder durch Erhöhung des Alkaligehalts leichter oder durch Vermehrung der Kieselsäure und Thonerde schwerer schmelzbar gemacht wird. Für das dem Seger-Porzellan ähnliche neue Weichporzellan (pâte nouvelle) von Sèvres, welches 66 % Kieselsäure, 27 % Thonerde und 7 % Alkali enthält, weichen diese netzartig gerissenen Craquelé-Glasuren von der Normalglasur in folgender Weise ab.

	Normal-Glasur	Craquelé-Glasuren a	Craquelé-Glasuren b
SiO_2 . .	66,18 %	79,42 %	69,92 %
Al_2O_3 . .	14,55	11,89	18,13
KNaO . .	3,55	5,81	11,95
CaO . .	15,90	2,88	—

Man erhöht die Sichtbarkeit der Glasurrisse, indem man in die Glasurrisse der gebrannten Gegenstände chinesische Tusche, Tinte u. dergl. hineinreibt.

Brennen. Der beim Seger-Porzellan angewendete Brennprozess (Thonind.-Ztg. 1891. **15**. 832) weicht von dem beim Hartporzellan üblichen Verfahren erheblich ab. Bis Au-Schmelzhitze kann an der Feuereinströmung stark reduzirend, d. h. mit 4 bis 8 % CO-Gehalt in den Feuergasen gebrannt werden, ohne dass die Farben der Glasuren beeinträchtigt werden; bei dieser T. ist die Glasurschicht noch nicht gefrittet, sondern noch porös, so dass sich etwa reduzirte Theile derselben bei nachherigem Brennen mit O-Ueberschuss wieder oxydiren können. Ueber Au-Schmelzhitze hinaus wird oxydirend gebrannt, und zwar mit einem O-Ueberschuss von 4 bis 6 %, d. h. mit einem Luftüberschuss von einem Fünftel bis einem Drittel des theoretisch nothwendigen. Das Brennen geschieht ausschliesslich mit Holz in einem Ofen mit überschlagender Flamme. Ist der Ofen von kleineren Dimensionen, so lässt man die Flamme aus einem aus der Mitte der Ofensohle aufsteigenden Cylinder von etwa drei Vierteln der Höhe des Ofenraumes austreten, bei grösseren Oefen dagegen aus der Peripherie des Brennraumes. Die chinesisch rothen Cu_2O-Glasuren werden bis zu Ende mit reduzirender Flamme gebrannt; nur während der Zeit, in welcher der Scherben sintert und die Glasurtheile zusammenfliessen, d. h. von Au-Schmelzhitze bis zum Niederschmelzen von Kegel 4, wird der Brennprozess mittelst oxydirender Flamme bewirkt.

Ein besonderer Vorzug der Weichporzellane vor dem Hartporzellan in Bezug auf die Mannigfaltigkeit in den Farbtönen der Scharffeuerglasuren besteht darin, dass man die zum Garbrennen derselben erforderliche T. bei oxydirender Flamme erreichen kann (Hecht, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Thonw.-Ind. Ch. Z. 1892. **16**. 1252). Bei Feldspathschmelze (zwischen den Kegeln 9 und 10 der Seger'schen Reihe) ist die Gare vollkommen erreicht, während zum Brennen von

Hartporzellan eine erheblich höhere T. (S. von Kegel 16 bis 18) erforderlich ist, die sich bei Einführung eines zur rauchfreien Verbrennung erforderlichen Luftüberschusses in den bis jetzt bekannt gewordenen Ofenkonstruktionen nicht erreichen lässt.

Unterglasurmalerei. Die Bemalung des Seger-Porzellans geschieht abweichend vom Hartporzellan unter der Glasur; zur Herstellung der Unterglasurfarben dienen ausser den für die farbigen Glasuren bereits aufgezählten Metalloxyden noch die Titansäure in Verbindung mit ZnO für Gelb und die Edelmetalle. Man benutzt aber nur die rohe Fe-haltige Titansäure, den Rutil; wahrscheinlich ist die färbende Wirkung derselben auf den Fe-Gehalt zurückzuführen, da die Fe-freie Titansäure nicht färbt (Seger, Rezepte z. Herstell. v. Unterglasurfarben. Berlin 1888). Von den Edelmetallen wird Au für rothe, Ir oder Pt für graue und schwarze Farben verwendet. Die Metalloxyde lassen sich als Farben nicht verwenden, da sie gegen die lösende Wirkung der Glasur nicht widerstandsfähig genug sind; man versetzt sie daher mit schwerlösl. Basen, wie Al_2O_3, ZnO, SnO_2 und Kalk, die zugleich als Verdünnungsmittel und zum Nüanciren des Farbtones dienen. Den durch Fritten derselben mit den Oxyden erhaltenen Farbkörpern wird zum Befestigen der Farbe auf dem Scherben ein Flussmittel (Steingutglasur oder Borsäure bis etwa 25 %) zugesetzt. Sind die so gewonnenen Farben zu leichtflüss., so kann man sie durch einen Zusatz von 20 bis 33 % Porzellanmasse schwerlöslicher machen. Auch das Segerporzellan eignet sich zur Schlickermalerei (s. S. 816).

Zur Dekoration über der Glasur, soweit sie nicht in Vergoldung besteht, verwendet man auf dem Seger-Porzellan, seinem orientalischen Vorbilde entsprechend, sogen. Emailfarben. Dieselben sind nicht im Charakter der in Europa über der Glasur gebräuchlichen Schmelzfarben Mischungen eines Farbkörpers mit einem Fluss (Seger, Thonind.-Ztg. 1892. 16. 19), welcher bei der für das Einbrennen aufgewendeten T. den beigemischten Farbkörper im Wesentlichen unverändert gleichsam nur suspendirt enthält, sondern durchsichtige, hoch aufliegende Gläser, in welchen das färbende Metalloxyd klar gelöst ist. Seger modifizirte den Charakter dieser japanischen Emailfarben dahin, dass er an Stelle der orientalischen Pb-Gläser bleifreie, baryt-borsäurehaltige Silikate einführte, deren Zusammensetzung aus der Formel:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}5\,Na_2O\\0{,}5\,BaO\end{array}\right\}0{,}3\,Al_2O_3 + SiO_2 . 2\,B_2O_3$$

ersichtlich ist. Diese farbigen Emaillen erhält man durch Einführen des Metalloxyds für eine äquivalente Menge der Flussbasen Natron und Baryt. Bezeichnet man das Metalloxyd mit MO, so ergibt sich die Zusammensetzung der farbigen Gläser aus folgender Formel:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}33\,Na_2O\\0{,}33\,BaO\\0{,}33\,MO\end{array}\right\}0{,}3\,Al_2O_3 + 4\,SiO_2 . 2\,B_2O_3.$$

Die einzelnen Bestandtheile der Emaillen (Borax, Witherit, Metalloxyd, Zettlitzer Kaolin, Quarz und Borsäurehydrat) werden lufttrocken verwogen, in der Reibschale gemischt und im Ganzen bis zur Läuterung eingeschmolzen. Da die farbigen Emaillen in der obigen Zusammensetzung in den meisten Fällen noch zu konz. sind, so vermischt man sie nach dem Pulverisiren mit farblosem Fluss je nach

der Tiefe der Farbe, die man nöthig hat. Das Auftragen auf dem Porzellan geschieht wie bei den gewöhnlichen Schmelzfarben nach dem Anreiben mit Terpentin und Dicköl. Ausser diesen durchsichtigen Emaillen, mit welchen man auf der Glasur schöne, haarrissefreie Malereien in ziemlich grosser Ausdehnung ausführen kann, kommen noch undurchsichtige Emaillen in Betracht (Thonind.-Ztg. 1892. 16. 48). Dieselben bestehen aus einem farblosen Fluss:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,PbO\end{matrix}\right\}0{,}3\,Al_2O_3+5\,SiO_2\,.\,1\,B_2O_3,$$

welcher nach dem Durchschmelzen und Mahlen mit 10 % Unterglasurfarbe versetzt wird. Dieselben können hoch aufgetragen werden und dienen hauptsächlich zu Randdekorationen und Perlschnüren.

Neben diesen farbigen, durchsichtigen und undurchsichtigen Emaillen verwendet man auch die gewöhnlichen Muffelfarben und die Dekoration mit Edelmetallen, wie sie beim Hartporzellan besprochen worden.

Eine eigenartige Technik, welche die Anwendung der Unterglasurmalerei für den Muffelbetrieb gestattet, ist von Seger in der Malerei zwischen zwei Glasuren eingeführt. Da das Weichporzellan die Fähigkeit besitzt, Muffelglasuren haarrissefrei zu tragen, so kann man die weiss glasirten und gut gebrannten Geschirre mit den Steingut-Unterglasurfarben bemalen und auf dieselben nach dem Anfritten eine geeignete Muffelglasur aufbrennen. Die Malerei hat vor der oben beschriebenen Unterglasurmalerei auf verglühtem Porzellan und dem Aufbrennen im Scharffeuer nicht nur den Vorzug der leichteren Ausführbarkeit seitens des Malers, sondern auch grösserer technischer Sicherheit, da das Aufbrennen der Farben bei niederer T. in geschlossenen Muffeln naturgemäss ohne erhebliche Störungen, welche die Schönheit der Farben beeinträchtigen können (wie es in grösseren Brennräumen häufig unvermeidlich ist), verläuft. Seger wendete als Ueberglasur eine der Scharffeuerglasur analog zusammengesetzte Fritte an, in welcher der dritte Theil der Kieselsäure durch eine äquivalente Menge Borsäure ersetzt worden:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}0{,}5\,Al_2O_3+2{,}66\,SiO_2\,.\,1{,}33\,B_2O_3.$$

Die Glasur wird beim S. der Legirung 50 Ag, 50 Au durchsichtig und blank, ohne abzulaufen.

Was das von Seger dem japanischen Porzellan nachgebildete Weichporzellan als solches anlangt (Hecht, Fortschr. i. d. Thonw.-Ind. 1892. 16. 1252), so trägt es seinem Vorbilde gegenüber ganz und gar den Stempel der Originalität an sich, da die dem japanischen Porzellan eigenthümlichen Dekorationsweisen nicht nur modifizirt, sondern zum grössten Theil erheblich erweitert und systematisch durchgebildet sind. Letzteres gilt zum Beispiel auch von den auf spekulativer Beobachtung und vielen exakten Versuchen basirten Brennmethoden zur Herstellung der Cu_2O-Glasuren. Es ist unleugbar, dass die planmässige Durchführung dieser auf wissenschaftlicher Forschung aufgebauten Arbeit auch rückwirkend die Methoden zur Herstellung des Hartporzellans, dessen Anfertigung lange Zeit nur auf Empirie begründet war, in systematische Formen gebracht hat. Dieses nutzbringende und klärende Moment der Seger'schen Arbeit bedeutet für alle Zeiten für die ganze Porzellanindustrie einen gewaltigen Fortschritt, wenn auch nicht

übersehen werden darf, dass sich das Fabrikat wegen seiner Empfindlichkeit gegen Wechsel der T. in Folge seines geringeren Thonsubstanzgehaltes weniger zur Anfertigung von Haus- und Küchengeräthen als zur Herstellung von Luxusgegenständen eignet. Zweifelsohne lässt es sich nach dieser Seite hin technisch noch erweitern und verbessern. Die Nationalmanufaktur von Sèvres hat es versucht, neben der blossen Nachahmung dieses Weichporzellans durch seine Pâte nouvelle auch selbständig weiter zu schaffen (Sprechsaal, Ausstell.-Ber. 1889/90), indem Deck, die Dekorationsfähigkeit des Fabrikates erkennend, wie die Ausstellung zu Paris 1889 gezeigt hat, das neue Weichporzellan von Sèvres mit leichtflüss. Pb-haltigen Muffelglasuren versah und dadurch dem Porzellan neue Reize verlieh.

Dem Weichporzellan nahe stehen auch die zur Knopffabrikation und zur Herstellung von künstlichen Zähnen dienenden Massen.

Man verwendet für diese Fabrikate stark feldspathhaltige Massen, denen durch Zusatz von Kaolin oder plastischen Thonen die erforderliche Plasticität ertheilt wird. Häufig enthalten diese Massen bis zu 90 % Feldspath.

Die Porzellanknöpfe werden auf eigenen Pressen in die passende Form gebracht und dann gebrannt. Die schwarzen Massen werden durch CoO, CuO und Fe_2O_3 gefärbt, der auf der Oberfläche der Knöpfe liegende Glanz wird durch Lüsterfarben erzeugt (vergl. oben: Lüster); namentlich beliebt sind die Perlmutterlüster.

Die künstlichen Zähne werden aus ähnlichen Massen hergestellt; am gesuchtesten sind die amerikanischen und französischen Fabrikate, weil dieselben dem Aussehen der natürlichen Zähne am nächsten kommen. Eine besondere Schwierigkeit bei der Fabrikation der Zähne besteht in dem Einbringen und Festbrennen der Platinstifte.

c) Biskuit- oder Figurenporzellan.

Biskuitporzellan, auch Parian genannt, d. h. unglasirtes Gut, wie es für Figuren zur Verwendung kommt, erfordert, um wirkungsvoll zu sein, einen besonderen Reiz des Scherbens. Derselbe besteht vor allen Dingen in der Durchscheinbarkeit der Masse. Diese wird durch einen besonders hohen Gehalt an Flussmitteln erreicht, wie z. B. das Seger-Porzellan im Vergleich mit dem Hartporzellan beweist. Es ist aber trotzdem nicht jede Weichporzellanmasse als Biskuit zu verwerthen, da solche nach dem Brennen häufig seifig erscheint und dadurch unansehnlich wird.

In manchen Fabriken hilft man sich mit unglasirtem Knochenporzellan, über dessen Zusammensetzung oben berichtet worden ist. Wegen seiner grossen Durchscheinbarkeit ist es zu diesem Zwecke ausserordentlich geeignet, es bedarf aber grosser Achtsamkeit beim Brennen, da es nach dem Sintern sehr bald umsinkt.

Feldspathporzellanmassen in der geeigneten Zusammensetzung sind ohne Frage für diesen Zweck ebenso vortheilhaft als Knochenporzellan. Eine schön durchscheinende Weichporzellan-Biskuitmasse fand Seger (Thonind.-Ztg. 1892. 16. 359) von folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	63,00 %
Thonerde	24,74
Eisenoxyd	Spur
Kalkerde	0,77
Bittererde	0,64
Alkalien, vorwiegend als Kali .	10,86
	100,01 %

Aus der Analyse berechnet sich eine Masse von 68 % Feldspath und 32 % quarzfreiem Kaolin; die Masse ist sehr leichtflüss., erweicht beim S. von Kegel 8 der Seger'schen Reihe schon vollständig, behält dabei aber eine matte Oberfläche. Seger folgert daraus, dass sich Massen von gleicher Schönheit nur mit quarzfreien Kaolinen und ohne Quarzzusatz herstellen lassen. Ob dabei der gleich hohe Durchschein, der für die Schönheit einer Biskuitmasse immer in erster Linie erforderlich ist, erreicht wird, scheint noch nicht unwiderleglich nachgewiesen. Nach eingehenden Untersuchungen Bünzli's (Notizbl. 12. 291) bewirken Quarz und Feldspath einen besseren Durchschein, als Feldspath allein in Anwendung mit quarzfreien Kaolinen.

Neben dem Feldspath- bezw. Knochenporzellan kommt an dieser Stelle ein bis jetzt nur wenig beachtetes Fabrikat in Betracht, das Magnesiaporzellan (Salvétat, Les arts céramiques), ein bei niederer T. gar brennendes Produkt nach Art des alten Porzellans von Vinova bei Turin. Es besteht nach Salvétat aus 28 Thln. Magnesit, 9 Thln. fettem Thon, 7 Thln. Feldspath, 28 Thln. Quarz und 28 Thln. Porzellanscherben. Sind die Feldspathporzellane als Thonerdesilikate anzusprechen, so ist dieses leichtflüssigere, sehr durchscheinende gelbliche Porzellan als ein Thonerdemagnesiasilikat zu bezeichnen.

Wirthschaftliches. Die Herstellungskosten für Porzellan, Porzellanglasuren und verwandte Thonwaarenerzeugnisse sind nicht nur von der örtlichen Lage der Fabriken abhängig (Höhe der Transportkosten der Rohmaterialien), und je nach der Benutzung von Dampf- oder Wasserkraft ausserordentlich verschieden, sondern sie wechseln auch nach der Art des gefertigten Stückes.

Die Herstellungskosten der Porzellanmasse einschliesslich Rohmaterialien bewegen sich demnach zwischen etwa 5 und 10 Mk. für 100 kg. Der Doppelcentner weisse Porzellanglasur kommt auf annähernd 5 bis 6 Mk. zu stehen. Aus 100 kg Masse werden ungefähr 150 bis 200 flache Teller (Tafelgeschirr) gewöhnlichen Formats gedreht.

Die Brennkosten sind je nach der Konstruktion der Oefen und nach den durch die Weite des Transports schwankenden Kohlenpreise beträchtlich verschieden. Nach Mittheilungen des dortigen Betriebsleiters erforderte in Klösterle in Böhmen der grösste der dortigen Rundöfen bei einem Rauminhalt der Scharffeuerkammer von 100 cbm — dieser Ofen brannte am billigsten; Bauart: aufsteigende Flamme — für den jedesmaligen Glattbrand 760 bis 800 Centner beste böhmische Braunkohle. Auf der vorzüglich geleiteten Porzellanfabrik des Herrn Hutschenreuther in Hohenberg in Oberfranken (Bayern) wird ein Rundofen (Bauart: überschlagende Flamme) von 50 cbm Inhalt des Scharffeuerraumes mit 170 bis 180 Centner Zwickauer Steinkohle gar gebrannt. Die Kohlenpreise stellen sich im ersteren Falle auf ca. 0,40 Mk., im letzteren auf ca. 0,50 Mk. für den Centner, sodass für den Cubikmeter an Brennmaterialkosten in Klösterle etwa 3 Mk., in Hohenberg etwa 1,80 Mk. zu rechnen sind.

Die Preise für weisse, unbemalte Porzellanteller sind ausserordentlich gesunken; dieselben kommen schon mit 1,80 Mk. für das Dutzend auf den Markt, während sie vor nicht langer Zeit noch mit 4 Mk. angeboten wurden. Dieser Rückgang ist nicht so sehr der wohlfeileren Fabrikationsweise als der äusserst scharfen Konkurrenz zuzuschreiben.

Statistisches. Die Ausfuhr von Porzellangegenständen aus Deutschland betrug:

	je 1000 kg	je 1000 Mk. Werth
1885	8063	7257
1886	8098	7288
1888	9284	9238
1890	10603	10603
1891	11940	11940
1892	12300	13563

Deutschlands Ausfuhr keramischer Erzeugnisse nach den Vereinigten Staaten ist noch im Wachsen begriffen. Die amerikanischen Fabriken (Sprechsaal 1893. 26. 1001) können in besseren Artikeln mit dem Auslande noch nicht konkurriren wegen der Höhe der dortigen Löhne. So sind die Amerikaner zur Maschinenarbeit gezwungen, deren Differenz zu Ungunsten der europäischen durch Zoll, Fracht und Spesen noch nicht ausgeglichen wird. In Amerika verdienen die gewöhnlichen

Handarbeiter	1,25 bis 1,50 Doll.	
Ofenleute	1,75 bis 2,25 „	
Brenner	2,50 bis 3,00 „	
Dreher und Gypsgiesser .	3,00 „	
Maler im Durchschnitt .	3,00 „	pro Tag.

Diese Löhne sind gegen die in Deutschland üblichen, besonders in Bezug auf die gewöhnlichen Arbeiter, oft um das Dreifache höher, ein Mehr, welches durch etwa billigeres Feuerungsmaterial nicht ausgeglichen wird.

2. Thonwaaren mit weissem oder farbigem undurchsichtigem oder wenig durchscheinendem Scherben.

a) Glasirte Waaren (Steinzeug).

Das Steinzeug ist wie das Porzellan undurchlässig, von muscheligem Bruch oder doch schwach gefrittetem Scherben. Die Masse ist hart und klingend, zuweilen an den Kanten wenig durchscheinend. Man unterscheidet feines, oft fast weisses Steinzeug und gemeines Steinzeug oder Töpferwaare. Zu den ersteren Fabrikaten gehören die Mettlacher Vasen und Krüge von Villeroy und Boch, auch die unter den unglasirten (weiter unten) Waaren besprochenen Wedgwood-Fabrikate, welche weiss oder durch Angussmassen gefärbt sind und je nach ihrem Aussehen als Basaltgut, Jaspisgut, Biskuitgut, Aegyptian u. s. w. bezeichnet werden.

Das gemeine Steinzeug ist das sogen. Koblenzer und flandrische Geschirr, welches bis zur Erfindung des Porzellans durch Böttcher in Deutschland das allgemeine Gebrauchsgeschirr war; es bildet noch heute einen überaus wichtigen Fabrikationszweig, der viele Hände ernährt. Man unterscheidet „Krugbäcker“ und „Kannebäcker“; letztere fertigen hauptsächlich Haushaltungs- und Wirthschaftsgegenstände an, welche der Bunzlauer Töpferwaare schon näher stehen, während die Krugbäcker sich mit der Herstellung von zum Theil sehr schön gearbeiteten Bierkrügen, Mineralwasserflaschen u. dergl. beschäftigen. Diese Industrie ist ziemlich auf die Ortschaften Höhn-Grenzhausen, Vallendar und einige weitere im Westerwald beschränkt, ebenso wie die Bunzlauer Industrie auch vorwiegend lokalisirt ist. Der Grund dafür liegt darin, dass die Fabrikate die Kosten eines weiten Transports der Thonrohmaterialien nicht aufbringen. Die Farbe des gemeinen

Steinzeugs ist hellgrau, gelb oder gelbbraun. Zu den Steinzeugen aber sind auch Wasserleitungsröhren, Flurplatten, ferner die für die chemische Industrie gefertigten Kühlschlangen, Säureballons, Aetzbottiche, säurefesten Häfen u. dergl. zu rechnen.

Die zur Herstellung der verschiedenen Erzeugnisse dienenden Thone sind äusserst plastisch und noch ziemlich feuerfest; ihr Fe-Gehalt wechselt sehr, so dass sie beim Brennen Farben von Weissgelb bis Braun annehmen. Besonders geschätzt sind die weisslichgelb brennenden Thone, die sich im Westerwald in vorzüglicher Qualität finden; sie sind frei von $CaCO_3$, enthalten jedoch mehr oder weniger grosse Mengen von kieselsauren Alkalien, Feldspath und Quarz, so dass sie im Allgemeinen schon durch den natürlichen Schlämmprozess mit so viel Flussmittel versehen sind, dass sie, falls sie nicht zu fett sind, ohne Weiteres als Steinzeugmassen verarbeitet werden können.

Vermöge ihres natürlichen Gehaltes an kieselsauren Alkalien und sehr feinem Quarz liegt der Sinterungspunkt der Thone bedeutend tiefer als ihr S. Nicht selten werden diese Thone schon beim S. von Kegel 4 der Seger'schen Normalkegel dicht, während sie ihrem S. nach den leichter schmelzbaren feuerfesten Thonen zuzuzählen sind und als solche schwerer schmelzen als der Kegel 26 der Seger'schen Reihe.

In Folge ihres Gehaltes an Eisensilikaten brennen sie sich hellgelb oder hellgrau, dunkel-ledergelb oder dunkelgrau, wobei die Höhe der Brenn-T. und die Beschaffenheit der Flamme (oxydirend oder reduzirend) ausschlaggebend ist; die Farbe tritt meistens, je höher die T. ist, desto schärfer hervor. Ist die Flamme während der Zeit des Sinterungsprozesses oxydirend, so färben sich die Thone in Folge des kieselsauren Eisenoxyds meist gelb, ist sie reduzirend, so geht die Farbe ins Graue über.

Steinzeugthone kommen meist über Kreide, namentlich im Kohlengebirge vor; in Deutschland finden sich Steinzeugthone in vorzüglicher Qualität am Rhein, in Nassau, an der Elbe, ferner in Böhmen:

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	50,42	72,54	70,12	59,42	66,76	60,76	—	—
Al_2O_3	36,57	20,03	21,43	27,15	20,94	26,84	—	—
Fe_2O_3	1,30	1,29	0,77	1,77	1,92	0,99	—	—
CaO	1,57	0,54	—	—	—	—	—	—
MgO	0,51	0,93	0,39	0,52	0,81	0,52	—	—
K_2O	0,49	1,20	2,62 (K₂O + Na₂O)	1,50	4,64	3,65	—	—
Na_2O	—	—		—	—	—	—	—
H_2O	9,63	4,02	4,92	9,85	4,43	7,26	—	—
	100,49	100,55	100,25	100,21	99,50	100,02	—	—
Thonsubstanz	93,41	51,39	54,73	72,21	62,03	71,22	77,66	66,82
Quarz	5,84	47,45	41,77	23,06	35,08	24,03	19,60	30,64
Feldspath	0,75	1,16	3,50	4,73	2,89	4,75	2,74	2,54
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1 Thon von Vallendar bei Koblenz, Analyse v. Verf.; 2 Thon von Bendorf am Rhein, Analyse v. Verf.; 3 Thon von Höhr nach Seger; 4 Thon von Kottiken nach Seger; 5 Thon von Ledez bei Pilsen nach Seger; 6 Thon von Eberhahn nach Seger; 7 und 8 Thone von Nudersdorf bei Wittenberg v. Verf.

Die Steinzeugmasse wird in denjenigen Fällen, in welchen der Thon an sich die erforderlichen Eigenschaften nicht hat, d. h. nicht leicht genug sintert, durch Einschlämmen von Feldspath flussmittelreicher gemacht. Bei sehr fetten Thonen empfiehlt es sich, als Magerungsmittel entweder einen mageren Thon oder Quarz oder unglasirte gut gebrannte Steinzeugscherben (als feines Pulver) zuzusetzen. Dadurch wird die Schwindung, welche vom lederharten bis zum gutgebrannten Zustand 12 % linear nicht weit übersteigen darf, verringert. Die Masse wird durch Schlämmen oder auf dem Thonschneider, durch Kneten und Schlagen gemischt, ähnlich wie beim Porzellan.

Die Geschirre werden auf der Töpferscheibe freihändig oder in Gypsformen aufgedreht. Henkel und Verzierungen werden für sich geformt und in halbtrockenem Zustande mit etwas dünnem Massebrei „angeschlickert". An vielen Orten werden Verzierungen, wie Strich- oder Punktmuster, durch Eindrücke mit dem Modellirholz hergestellt; im sogen. nassauischen Kannenbäckerland, auch in Höganäs in Schweden zum Beispiel (vergl. Verf., Keramik auf d. nord. Ausstell. in Kopenhagen. Thonind.-Z. 1888) theilt man die Krüge und kleinen Vasen auf diese Art mit dem Holzstift in Felder ein und bringt auf der bauchigen Oberfläche in sehr geschickter Weise einfache Arabesken mit Strichen an.

Das Glasiren der Steinzeuggeschirre geschieht entweder im rohen Zustande durch Begiessen oder während des Brennens durch Einwerfen von NaCl in den Ofen. Als Begussglasuren dienen für chemische Geräthschaften meistens kalkhaltige Ziegelthone, wie der Veltener Thon, denen man zuweilen noch Hochofenschlacken, Mennige u. dergl. zusetzt. Feinere Gefässe, wie Vasen und Krüge, welche man in rohem Zustande auch mit Smalte, Cr_2O_3, Fe_2O_3 oder den für Steingut verwendeten (siehe unten) Unterglasurfarben bemalt, werden mit einer leichtschmelzbaren durchsichtigen Glasur versehen, welche in einem Feuer mit den Gefässen gar gebrannt wird. Besonderes Interesse verdienen die dafür verwendeten Pb-freien Glasuren:

1. schwererflüssige (Seger, Thonind.-Ztg. 1886. „Normalkegel")

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}0{,}5\,Al_2O_3 + 4\,SiO_2,$$

bestehend aus:

Kalifeldspath	167,1	Gewichtstheile
Schlämmkreide	70,0	„
Zettlitzer Kaolin oder geschl. China Clay	51,8	„
Quarz oder reinem Glassand	108,0	„

Dieser Glasurversatz wird durch Zusammenschlämmen oder durch zwei- bis dreistündiges Mischen auf der Mühle der staubfein gemahlenen und trocken verwogenen Materialien erhalten;

2. leichtflüssige (Seger, Ueber bleifreie Glasuren. Thonind.-Ztg. 1889).

a) $\left.\begin{matrix}0{,}2\,K_2O\\0{,}8\,CaO\end{matrix}\right\}.\,0{,}6\,Al_2O_3\,.\,5\,SiO_2\,.\,B_2O_3$ (als Fritte) $+\ 0{,}2\,Al_2O_3\,.\,0{,}4\,SiO_2$ (als roher Kaolin);

b) $\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}.\,0{,}6\,Al_2O_3\,.\,5\,SiO_2\,.\,B_2O_3$ (als Fritte) $+\ 0{,}2\,Al_2O_3\,.\,0{,}4\,SiO_2$ (als roher Kaolin);

c) $\left.\begin{matrix} 0{,}2\,K_2O \\ 0{,}2\,Na_2O \\ 0{,}6\,CaO \end{matrix}\right\} . 0{,}6\,Al_2O_3 + 5\,SiO_2 . B_2O_3$ (als Fritte) $+ 0{,}2\,Al_2O_3 . 0{,}4\,SiO_2$ (als roher Kaolin);

d) $\left.\begin{matrix} 0{,}3\,K_2O \\ 0{,}2\,Na_2O \\ 0{,}5\,CaO \end{matrix}\right\} . 0{,}6\,Al_2O_3 + 5\,SiO_2 . B_2O_3$ (als Fritte) $+ 0{,}2\,Al_2O_3 . 0{,}4\,SiO_2$ (als roher Kaolin);

e) $\left.\begin{matrix} 0{,}6\,KNaO \\ 0{,}4\,CaO \end{matrix}\right\} . 0{,}6\,Al_2O_3 + 5\,SiO_2 . B_2O_3$ (als Fritte) $+ 0{,}2\,Al_2O_3 . 0{,}4\,SiO_2$ (als roher Kaolin);

f) $\left.\begin{matrix} 0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO \end{matrix}\right\} . 0{,}5\,Al_2O_3 + 4\,SiO_2 . B_2O_3$ (als Fritte) $+ 0{,}2\,Al_2O_3 . 0{,}4\,SiO_2$ (als roher Kaolin).

Diesen stöchiometrischen Zusammensetzungen entsprechend werden die berechneten Mengen an Feldspath, Salpeter, Schlämmkreide, Sand und Zettlitzer Kaolin in Kapseln im Steinzeugofen oder bei grösserem Bedarf im Wannenofen eingeschmolzen, zerkleinert und gemahlen und die Fritte mit dem berechneten rohen Zettlitzer Kaolin gemischt. Dieser Zusatz verhindert das schnelle Absetzen der Glasur. Die letzte Glasur besteht beispielsweise aus:

Feldspath	167,1	Gewichtstheilen
Schlämmkreide (Marmor) . .	70,0	„
Zettlitzer Kaolin	51,8	„
Quarz oder reiner Sand . .	108,0	„
Borsäurehydrat	124,0	„

Auf 430 Gewichtstheile dieser Fritte kommen 25,9 Gewichtstheile Zettlitzer Kaolin.

Sowohl die schwerflüss. als auch die leichtflüss. Glasuren haben sich in der Praxis bewährt.

An manchen Orten werden jedoch auch noch Pb-Glasuren oder Baryt-Borsäuresilikate verwendet, deren Gebrauch jedoch aus sanitären Rücksichten mehr und mehr ausgeschlossen werden sollte.

Das Glasiren durch Salzen wird auf folgende Weise bewirkt. Nachdem die zum Garbrennen erforderliche Hitze erreicht ist, wird in den Ofen direkt (wobei weiter gefeuert wird), oder indirekt durch die Feuerungen NaCl in den Brennraum gebracht. Die in der Flamme enthaltenen Wasserdämpfe setzen sich mit dem NaCl zu HCl und NaOH um und das Natron bildet mit den im Zustande der Erweichung befindlichen Thonerdesilikaten an der Oberfläche der Geschirre ein Alkali-Thonerdesilikat, welches leichter schmelzbar als der Scherben ist und die Geschirre als glänzende Haut überzieht. Um diese Umsetzung herbeizuführen, ist eine ziemlich hohe, mindestens dem S. von Kegel 7 bis 8 der Seger'schen Normalkegel entsprechende Hitze erforderlich.

Das Brennen der Steinzeuggeschirre geschieht wie bei Porzellan in Kapseln oder dadurch, dass man die grösseren Gegenstände durch Einbauen mit Ziegeln vor der Flugasche schützt. Als Brennöfen sind Rundöfen mit aufsteigender oder überschlagender Flamme oder Mendheim'sche Gasöfen in Anwendung.

Wirthschaftliches. Je nach dem Charakter und der Grösse der Stücke brennt man die Steinzeugöfen 2 bis 4 Tage bei sehr geringem Zug und langsamem Fortschreiten des Brandes. Grosse Figuren, wie sie z. B. von March Söhne, Charlottenburg, in ausserordentlicher Schönheit und technischer Vollendung hergestellt werden, müssen vollständig eingebaut werden; dies ist sehr platzraubend, so dass die gleichen Stücke ohne Einbau häufig nur ein Drittel des Ofens füllen würden. Bei Oefen von 4,5 m Durchmesser und 3 m Höhe braucht man zum Brennen der Fabrikate etwa 4 Last Steinkohlen, die Last zu 60 Ctr. à 1 Mk. gerechnet. Nur die Kosten für Brennmaterial und Bedienung des Ofens gerechnet (anderweitige Kosten für Füllen und Entleeren, sowie Reparaturen der Oefen nicht gerechnet) stellt sich der Kubikmeter Brutto-Inhalt des Ofens auf 5 Mk. bei Braunkohlenthonen und auf etwa 6 Mk. Brennkosten bei dickwandigeren grossen Terrakotten (Notizbl. 1880. **16**. 159, 171).

b) Unglasirte Waaren (Wedgwood, Platten nach Mettlacher Art).

Diese Waaren werden aus denselben Thonen gefertigt, wie das gewöhnliche Steinzeug, von welchem sich die Fabrikate in Bezug auf ihre Zusammensetzung nur dadurch unterscheiden, dass die farbigen Massen durch Metalloxyde künstlich gefärbt sind. Zur Erzielung reiner Farbentöne ist es nothwendig, eine möglichst weiss brennende Masse zu verwenden, da bei Verwendung von Fe-haltigen Thonen die gefärbten Waaren von schmutziger Farbe erscheinen. Den fast weiss brennenden plastischen Thonen von Vallendar, Ebernhahn, Höhr, Löthain setzt man daher bisweilen noch weissbrennenden Kaolin zu; ein hinreichender Zusatz von Fe-freiem Quarz und Feldspath unterstützt das Hervorbringen einer weissen Farbe der Masse.

Um möglichst gleichmässige, fleckenfreie Waaren zu erhalten, thut man gut, die Metalloxyde, welche nur in geringer Menge zugesetzt werden, mit einem Theil der Masse nass zu mahlen (am besten mit dem Feldspath), das Produkt nach dem Eintrocknen zu fritten und diese Fritte nach abermaligem Zerkleinern und Mahlen einem grösseren Versatz einzuverleiben. Die farbigen Massen verwendet man immer nur als Beguss, da die Anfertigung der Stücke aus durchweg gefärbtem Scherben die Waare erheblich vertheuern würde.

Die Mettlacher Platten, welche auf einer minderwerthigen Grundmasse die betreffenden farbigen Massen als Engobeschicht von 2 bis 3 mm Stärke tragen, werden vermittelst hydraulischer Pressen, wie sie zum Beispiel von Laeis in Trier angefertigt werden, gepresst. Die betreffenden Massen werden vorher getrocknet, gepulvert und mit nur 6 bis 8% Feuchtigkeit einem Drucke bis zu 250 Atm. ausgesetzt. Das Fliesenmuster, welches durch die ganze Engobeschicht hindurchgeht, wird vermittelst Schablonen aufgetragen. Damit die Engobe beim Brennen nicht reisst oder abspringt, muss ihre Schwindung mit der der Grundmasse harmoniren. Dies wird durch übereinstimmenden Gehalt von Thonsubstanz, Quarz und Feldspath einerseits und durch Anwendung entsprechend fein gepulverter Massen andererseits zu erreichen gesucht.

Zum Brennen der unglasirten Steinzeuge werden Gasöfen oder Rundöfen den Porzellanöfen ähnlich verwandt.

II. Poröse Thonwaaren.

1. Fayence- und Töpferwaaren.

Man unterscheidet A. Feine Fayence oder Steingut und B. Gemeine Fayence oder Majolika. Beide Fabrikate unterscheiden sich schon äusserlich durch den Charakter der Glasuren von einander. Die Steingutglasuren sind durchsichtige Glasuren, entweder farblos mit darunterliegender Malerei oder gefärbt, so dass der Scherben durchschimmert; die Majoliken sind mit undurchsichtiger, durch SnO_2 getrübter Glasur bedeckt. Die Glasur ist weiss oder gefärbt und die Malerei auf der Glasur angebracht, jedoch beim Brennen mit derselben verschmolzen. Den gemeinen Fayencen reihen sich C. die gewöhnlichen Töpferwaaren an, die ebenfalls mit undurchsichtigen oder mit dunkel gefärbten durchscheinenden bis durchsichtigen Glasuren versehen sind. Während das Steingut einen weissen, harten, klingenden Scherben hat, sind die gemeinen Fayencen aus gelbröthlich brennendem Lehm, häufig mit Zusatz von Kreide und bei niederer T. gebrannt, so dass der Scherben sich ritzen lässt.

A. Steingut.

Die feine Fayence, meistens unter dem Namen Englisches Steingut bekannt, verdankt ihre Bezeichnung als englische Waare dem Umstande, dass diese Fabrikation von England ausging und dort zum grössten Theil ausgebildet wurde. Dieser Umstand ist nicht etwa einer besonderen technischen oder künstlerischen Begabung zuzuschreiben, die den geschäftskundigen Engländer vor anderen Nationen auszeichnete, sondern vielmehr dem Reichthum des Landes an vorzüglichen Thonlagern. Wie wir schon in der geschichtlichen Einleitung gesehen haben, war England dasjenige Land in Europa, welches in der Herstellung von Thonwaaren bis ins späte Mittelalter hinein unter den Nationen in letzter Reihe stand, so dass seine Kavaliere dem geisselnden Spott der Franzosen nicht entgehen konnten. Flandrische Töpfer und die Nürnberger Gebrüder Ehlers brachten die keramische Kunst nach dem Inselland und unterwiesen die Briten; gleichzeitig hatte französische Intelligenz die Gypsform gebrauchen gelehrt. So wirkten die von der Natur verliehenen Schätze des Landes und eine Reihe glücklicher Umstände zusammen, um die Thonwaarenindustrie in England bald zur Blüthe zu bringen. In Staffordshire, Stoke, Liverpool u. s. w. wuchsen die Töpfereien aus der Erde. Neben den vorzüglichen Thonen war es der Reichthum des Landes an Feuerstein, welchen die Töpfer sehr bald in Pulverform als Magerungsmittel schätzen lernten, so dass sie ohne erhebliche Schwierigkeiten in den Besitz der vorzüglichen Steingutmasse gelangten. Das Verdienst (Kolbe, Gesch. d. Kgl. Porz.-Man. Berlin 1863. 64), dem Thon calcinirten gepulverten Feuerstein beigemischt und damit die Erzeugung der eigentlichen feinen Fayence angebahnt zu haben, wird dem zu Anfang des 18. Jahrh. lebenden Fabrikanten Astbury zugeschrieben. Neben diesem sind Chaffers und vor allen Dingen Josiah Wedgwood (1730 bis 1795), welcher 1763 seine Fabrik in Staffordshire gründete, als diejenigen zu nennen, die durch Fleiss und Tüchtigkeit die Thonwaarenindustrie ihres Vaterlandes empor-

brachten, die Fabrikate verbesserten und diesem Industriezweige für alle Zeiten den Namen eines englischen sicherten. Jetzt hat sich die Fabrikation des Steinguts weit über die Grenzen Englands verbreitet und man fabrizirt in Deutschland eine ebenso gute Waare. Aber der Nimbus der englischen Thone war ein so gewaltiger, dass man sich erst langsam an die Verwerthung der guten, mittlerweile erschlossenen einheimischen Rohmaterialien wagte und wir uns erst in den letzten Decennien eigentlich von den englischen Rohmaterialien loszusagen bestrebt haben.

Zur Herstellung dieser undurchsichtigen, weissen, schwer schmelzbaren, harten und klingenden Masse von erdigem Bruch, welche der Engländer Flint ware, Earthern ware, der Franzose Fayence anglaise oder Fayence fine, der Deutsche englisches Steingut nennt, werden im Wesentlichen fette, bildsame, weissbrennende, meist geschlämmte Thone mit Zusatz von feingemahlenem Feuerstein (Flint) oder Quarz verwendet. Falls die Thone nicht unzersetzten Feldspath enthalten, setzt man eine geringe Menge desselben (Cornish stone) zum Verkitten der Masse hinzu, zuweilen auch etwas Kreide. In England führen diese fetten, ziemlich feuerfesten Thone zum Unterschied von dem Kaolin oder China clay in Folge ihres Aussehens den Namen Blue clay: sie sind durch fein vertheilte Kohle häufig von bläulicher Farbe; in Deutschland nennt man sie plastischen Thon oder Pfeifenthon. In England sind die Thone von Dorsetshire, Stonebridge, Devonshire, Derbyshire u. s. w. als vorzüglich bekannt. In Deutschland findet sich eine grosse Anzahl sehr brauchbarer, bildsamer Materialien unter den Westerwaldthonen, ferner bei Cölln-Meissen, Halle, in der Pfalz, in Schlesien u. a. O., die sich bis Feldspathschmelze weiss oder gelblichweiss und dicht brennen. Die Zusammensetzung einiger bekannterer Thone ist folgende:

a) Chemische Analyse.

	1	2	3	4	5	6
Kieselsäure	59,57	83,78	79,58	47,81	—	—
Thonerde	28,68	10,75	13,51	38,15	—	—
Eisenoxyd	1,18	0,55	0,56	0,77	—	—
Kalk	0,07	—	—	0,21	—	—
Magnesia	Spur	0,64	0,32	Spur	—	—
Alkalien	0,54	0,54	0,43	1,26	—	—
Glühverlust	9,87	3,94	5,40	11,98	—	—
	99,91	100,20	99,80	100,18	—	—

b) Rationelle Analyse.

	1	2	3	4	5	6
Thonsubstanz	74,23	30,55	35,40	98,04	76,7	96,51
Quarz	25,72	66,61	62,84	1,53	23,0	2,27
Feldspath	0,05	2,84	1,76	0,43	0,3	1,22
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1 Thon von Löthain bei Cölln-Meissen a. d. Elbe (Rittergutsschacht), Analyse v. Verf.; 2 Steingutthon von Oberjahna, analysirt v. Verf. (Thonind.-Ztg. 1891. 15. 336); 3 Steingutthon a. d. Römerschächten, bei Löthain nach Seger (Thonind.-Ztg. 1891. 15. 359); 4 Thon von Grünstadt, Analyse v. Verf.; 5 Thon von Ebernhahn bei Koblenz nach Seger; 6 Blue clay, analysirt v. Verf.

Die Zusammensetzung der Massen ist eine wechselnde; der Thonsubstanzgehalt schwankt zwischen etwa 35 bis 65 %, der Quarzgehalt zwischen 35 und 60 %. Bei Massen mit hohem Thonsubstanzgehalt ist naturgemäss die Menge der Magerungsmittel eine geringe, man ersetzt in diesen einen Theil des plastischen Thones durch mageren Kaolin, um eine beim Trocknen weniger zum Reissen neigende Masse zu haben. Man unterscheidet Feldspathsteingut und Kalksteingut.

Je quarzreicher die Massen sind, desto empfindlicher sind sie gegen Wechsel der T. Wegen zu grosser Sprödigkeit machten (Seger, Thonind.-Ztg. 1883. 8. 52 ff.) die aus 35 % Thonsubstanz und 65 % Quarz, bezw. aus 35 % Thonsubstanz, 60 % Quarz, 5 % Feldspath bestehenden, mit Ebernhahner Thon hergestellten Massen Schwierigkeiten bei der Fabrikation, während eine aus: 53,61 % Thonsubstanz, 36,66 % Quarz und 9,73 % Feldspath mittelst Ebernhahner Thons und Halle'schen Kaolins bereitete Masse sich gut verarbeiten liess. Auf diesen beiden Massen hielt eine bei Ag-Schmelzhitze aufgeschmolzene Glasur von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}25\ Na_2O \\ 0{,}25\ K_2O \\ 0{,}25\ CaO \\ 0{,}25\ BaO \end{array}\right\} \begin{array}{l} +\ 2{,}4\ SiO_2\ .\ 0{,}6\ B_2O_3, \\ +\ 01\ Al_2O_3\ \ 0{,}2\ Sib_2, \end{array}$$

erhalten durch Fritten von 101 g Kalisalpeter, 50 g Marmor, 98,5 g Witherit, 191 g kryst. Borax, 24,8 g kryst. Borsäure und 288 g Sand und nachherigem Zusatz von 52 gr rohem Zettlitzer Kaolin — haarrissefrei. Verf. (Thonind.-Ztg. 1891. **15.** 462) erhielt mit Müglitzer FI-Thon von einem Thonsubstanzgehalt von 99 % (darin 0,81 % Fe_2O_3) eine sehr schöne, gelblichweiss gefärbte Steingutmasse bei einem Masseversatz von:

50	Gewichtstheilen	Müglitzer FI-Thon,
45	„	Quarz,
5	„	Feldspath.

Die vorstehende Baryt-Borsäureglasur hielt haarrissefrei auf der bei Kegel 9 gebrannten Masse. Die Glasur wurde bei Ag-Schmelzhitze aufgebrannt. Die Anwendung des Feldspaths als Flussmittel ist dem Zusatz von Kreide zu gleichem Zweck vorzuziehen (Verf., Fortschr. i. d. Thonw.-Industrie. Ch. Z. 1892. **16.** 1253), weil das Feldspathsteingut ohne Nachtheil einer intensiveren Hitze ausgesetzt werden kann. Der Kalk verdichtet die Poren der Steingutgegenstände schneller als der Feldspath, daher verliert das Kalksteingut an den heiss gehenden Stellen des Ofens leicht seine Saugekraft, indem sich die leicht schmelzbaren Kalkthonerdesilikate theilweise verdichten. Das Quarz-Feldspathsteingut ist ausserdem weniger zerbrechlich, härter und klingender als diejenigen Massen, welche Kalk als Flussmittel enthalten; seines grösseren Thonsubstanzgehaltes wegen ist letzteres spezifisch leichter als die Quarz-Feldspathfabrikate, und wird deshalb für geringwerthige Waaren zum überseeischen Transport unter Umständen vorgezogen. Das Formen der Steingutfabrikate geschieht auf der Töpferscheibe meist mit maschinellem Antrieb, wie beim Porzellan.

Das Garbrennen der Steingutgeschirre erfordert eine weit höhere

T. als das Aufbrennen der Glasur. Daher werden die Steingutfabrikate ohne Glasur verschrüht bei einer zwischen den Normalkegeln 5 und 10 liegenden T., während das Aufbrennen der Glasur bei Ag-Schmelzhitze (höchstens beim S. des Au) erfolgt. Da die zu verschrühenden Geschirre unglasirt sind und das Steingut beim Brennen nicht erweicht, so setzt man eine ganze Anzahl der Stücke auf einander. Sehr zweckmässig sind für das Brennen der Steingutfabrikate die zweistöckigen Rundöfen mit aufsteigender bezw. mit überschlagender Flamme, deren untere Kammer man als „Biskuit“ oder „Schrüh“-Ofen und deren obere man als „Glatt“ oder Glasurkammer verwenden kann. In vielen Fabriken geschieht das Verschrühen im Mendheim'schen Gasofen, z. B. in der Aluminia in Kopenhagen, und das Glattbrennen in Rundöfen.

Die verschrühten Steingutgeschirre werden vor dem Glasiren farbig dekorirt, seltener auf der Glasur bemalt, weil das Aufbrennen der Glasur eine verhältnissmässig niedere T. beansprucht, bei welcher hinsichtlich der zu erreichenden Farbennüancen technische Schwierigkeiten nicht in dem Grade entstehen, wie z. B. bei den unter der Glasur bemalten Porzellansachen. Dem gewöhnlichen Tafelgeschirr werden die Muster in Schwarz, Blau, Grün oder Roth aufgedruckt, indem man die auf eine Stahl- oder Kupferplatte gravirten Zeichnungen nach dem Einreiben mit Farbe auf feines und weiches Papier überträgt, dieses auf die biskuitgebrannten Gegenstände drückt und das Papier entweder beim Anfritten der Farben verbrennen lässt oder es, sobald die Zeichnung auf dem Geschirr haftet, mit H_2O abweicht. Kunstvollere Sachen werden mit der Hand aufgemalt, die Farben (vergl. das über die Unterglasurfarben beim Seger-Porzellan Gesagte) angefrittet und darauf mit Glasur versehen. Vorzügliche Unterglasurfarben werden von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. und von Dr. Bidtel in Cölln-Meissen in den Handel gebracht.

Die Steingutglasuren sind entweder Blei-Alkalisilikate oder Pb-freie Gläser, in welchen B_2O_3 als Flussmittel dient. Für Kunstgegenstände haben die Pb-Glasuren den Vorzug vor den Pb-freien, weil unter ersteren die Farben weit leuchtender und kräftiger entwickelt werden. Für Gebrauchsgegenstände sollte der Zusatz von Pb oder Baryt ganz vermieden werden; sehr grosse Vorzüge bieten für letzteren Zweck die Seger'schen Pb-freien Kalk-Thonerdeglasuren (Thonind.-Ztg. 1889. 13. 523). Die Zusammensetzung derselben ist beim Steinzeug angegeben. Sie sind ausserordentlich hart, geben dem Steingut ein porzellanartiges Ansehen und werden wegen ihres hohen Thonerdegehaltes selten haarrissig. Für die Herstellung haarrissefreier Glasuren sind die von Seger (l. c. 1884. 8. 52 ff.) angegebenen Gesichtspunkte zur Beseitigung dieses Uebelstandes von Wichtigkeit. Wird eine Glasur auf einem gegebenen Scherben haarrissig, so müssen die Haarrisse entweder durch Abänderung des Scherbens oder durch Abänderung der Zusammensetzung der Glasur beseitigt werden.

1. Durch Abänderung des Scherbens wird dies erreicht: a) durch stärkeres Brennen desselben, b) durch feinere Mahlung des Quarzes, c) durch Verminderung des Thonsubstanzgehaltes und gleichzeitige Erhöhung des Quarzgehaltes, d) unter Beibehaltung der Thonsubstanzmenge durch Erhöhung der plastischen Thonsubstanz auf Kosten

der Kaolinsubstanz, e) durch Verminderung des Feldspathgehaltes auf Kosten des Quarzes oder Thonsubstanzgehaltes (springt die Glasur ab, so sind die entgegengesetzten Abänderungen zutreffend).

2. Unter Beibehaltung des Scherbens wird dies erreicht: a) durch Erhöhung des S. der Glasur durch Sand-, Feldspath- oder Thonzusatz; b) unter Beibehaltung des Säureverhältnisses durch Erhöhung des B_2O_3-Gehaltes auf Kosten des Kieselsäuregehaltes; c) durch Ersatz der Flussmittel mit hohem Aequivalentgewicht durch solche mit geringerem (springt die Glasur ab, so ist das entgegengesetzte Verfahren einzuschlagen).

Neigt eine Glasur zum Erblinden, so ist: 1. durch Erhöhung der Flussmittel oder des Borsäuregehaltes die Glasur leichtflüssiger zu machen; 2. Thonerde in dieselbe als Bestandtheil einzuführen, bezw. der Thonerdegehalt zu erhöhen.

Will man neben der farblosen Glasur auch gefärbte Glasuren verwenden, so verfährt man am zweckmässigsten in der Weise, dass man farbige Fritten von derselben Zusammensetzung wie die weisse Glasur herstellt, bei denen die Hälfte der Flussmittel durch farbige Metalloxyde ersetzt wird; z. B. weisse durchsichtige Glasur:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ Na_2O \\ 0{,}2\ CaO \\ 0{,}5\ PbO \end{matrix}\right\} .\ 0{,}3\ Al_2O_3 + 2{,}4\ SiO_2\ .\ 0{,}6\ B_2O_3\,.$$

Dementsprechend farbige Fritte (mit Fe_2O_3):

$$\left.\begin{matrix} 0{,}15\ Na_2O \\ 0{,}10\ CaO \\ 0{,}25\ PbO \\ 0{,}50\ Fe_2O_3 \end{matrix}\right\} .\ 0{,}3\ Al_2O_3 + 2{,}4\ SiO_2\ .\ 0{,}6\ B_2O_3\,.$$

Die in dieser Weise hergestellten farbigen Fritten enthalten, um als Glasuren direkt verwandt zu werden, noch zu viel Metalloxyd und werden am zweckmässigsten je nach dem zu erzielenden Farbenton mit farbloser Glasur verdünnt. Zu beachten ist, dass Pb-freie Cu-Glasuren türkisblau, Pb-freie Mn-Glasuren violett gefärbt sind, während die Pb-Glasuren mit Cu von moosgrüner, die mit Mn von brauner Farbe sind. Um farbige Glasuren neben einander auf einem Stück verwenden zu können, wird das Ineinanderlaufen derselben durch hervorstehende Konturen, welche die betreffenden Zeichnungen einfassen, verhindert. Diese hochaufgetragenen Konturen nach Art des Email cloissoné, sogen. Pasten, bestehen aus 15 bis 25 % Glasur und 85 bis 75 % der betreffenden Steingutmasse. Gefärbte Pasten werden mit Hülfe der farbigen Glasuren anstatt der farblosen Glasur hergestellt.

Eine besondere Dekorationsweise des Steinguts bildet das Flowing blue. Zur Herstellung derselben wird das Geschirr wie gewöhnlich mit blauer Farbe bedruckt und glasirt, während man die Kapseln mit einem Gemenge von Chlorblei, $CaCl_2$ und Thon ausstreicht. Die sich verflüchtigenden Chloride verwandeln das CoO in Chlorid, es verflüchtigt sich dabei zum Theil und setzt sich wolkig auf den Geschirren ab — ein Effekt, der bei Vielen sehr beliebt ist.

Die Dekoration des Steinguts über der Glasur besteht in der Verwendung von Glanzgold, echtem Au, Schmelzfarben oder von Lüsterfarben wie beim Porzellan.

Unter Umständen verwendet man auch anstatt der weissen Steingutthone zur Erzielung besonderer Effekte (als Angussmassen zum Beispiel) gelb oder rothbrennende kalkfreie Thone, wie den Moschheimer Thon aus der Umgegend von Koblenz oder das Helmstädter bolusartige Material oder den gelbbrennenden Thon von Mühlheim.

Zu den Steingutfabrikaten sind endlich die sogen. Kölnischen Thonpfeifen zu zählen; dieselben werden aus weissem oder rothbrennendem Thon, sogen. Pfeifenthon, angefertigt. Diese Thone sind keine anderen als die überhaupt zur Herstellung des weissen Steinguts verwendeten plastischen weissbrennenden Thone. Der ohne weitere Zusätze zu verarbeitende Thon wird zwischen den Händen oder auf einem Brett ausgerollt und in einzelne Würgel von der Länge des Pfeifenstils zerschnitten. An dem einen Ende setzt man ein dickeres Thonstück (Wulst), welches später als Pfeifenkopf ausgearbeitet wird, an. Das Durchbohren des Stils geschieht in lederhartem Zustand dadurch, dass man einen zugespitzten und geölten Messingdraht (Weiser) durch den Stil schiebt. Dann wird das ganze Thonstück in eine zweitheilige Messingform gethan und der Pfeifenkopf vermittelst eines eichelförmigen Kernes, dem sogen. Stopfer, der vorher gleichfalls geölt ist, ausgearbeitet. Nachdem die Pfeife aus der Form genommen ist, wird sie mit einem Holz oder einem Achat verputzt. Ein geübter Arbeiter fertigt täglich gegen 200 Pfeifen. Die Pfeifen werden in unglasirtem Zustande scharf gebrannt und sind nach dem Brennen porös.

In dieselbe Gattung von Fabrikaten gehören auch die sogen. Alkarrazas oder Kühlkrüge. Dieselben dienen in südlichen Ländern zum Aufbewahren des Trinkwassers, das zum Theil durch die porösen Wandungen der Gefässe durchsickert und an der Oberfläche der Gefässe verdunstet; hierdurch wird dem im Innern befindlichen Wasser Wärme entzogen, so dass es sich lange Zeit frisch erhält. Man setzt den Thonen zur Erlangung einer gleichmässigen Porosität häufig feingepulverte organische Stoffe zu, auch wohl NaCl, das nach dem Brennen ausgelaugt wird, soweit es sich nicht verflüchtigt hat.

Terralith oder Siderolith nennt man aus gelb brennenden Steingutthonen oder geringwerthigeren, den Töpferthonen nahe stehenden Materialien hergestellte unglasirte Terrakottawaaren, welche zum Theil mit schwarzen oder bunten Lackfarben oder mit Bronzefirniss bemalt in den Handel kommen oder von Kunstliebhabern bemalt werden. Man verfertigt Schalen, Urnen und Krüge nach antiken Vorbildern, häufig mit erhabenen bildlichen Darstellungen geschmückt, oder Erzeugnisse modernen Genres.

B. Majolika.

Rohmaterialien. Zur Herstellung der Majoliken oder gemeinen Fayencen werden kalkhaltige Diluvialthone verwendet, ähnlich denen, welche zur Herstellung von Mauersteinen dienen. Nur dürfen die letzteren nicht so kalkhaltig sein, da sie sonst den Einflüssen der Witterung nicht hinreichenden Widerstand bieten würden. In den meisten Fällen wird daher den kalkhaltigen, sich röthlichgelb brennenden Ziegelthonen nach dem Ausschlämmen gröberer Steine die erforderliche Menge Kreide, bisweilen unter Zusatz von feinem gelben Sande,

wie er sich stets in der Nähe derartiger Thonlager findet, eingeschlämmt. Der Sand dient dabei lediglich als Magerungsmittel der meist sehr fetten Thone, da dieselben andernfalls zu stark schwinden und beim Trocknen und Brennen leicht zum Verziehen und Reissen der gefertigten Gegenstände Anlass geben könnten. Die Kreide macht die Masse geeigneter, die Glasuren haarrissefrei zu tragen.

An Stelle von Sand und Kreide kann man auch sogen. Berglehm, einen fetten Mergel mit hohem $CaCO_3$-Gehalt, mit dem weniger kalkreichen Ziegelthon zusammenschlämmen.

Zusammensetzung der Masse. Die zur Fabrikation der Majolika dienenden Massen enthalten meistens mehr als 25 % $CaCO_3$, oft bis gegen 40 %, während ein roher Ziegelstein, wenn er noch wetterbeständig sein soll, höchstens bis 25 % enthalten darf. Die Zusammensetzung einiger Majolikamassen ergibt sich aus folgenden Analysen unglasirter Geschirre (Analysen 1 bis 5 vergl. Kerl, Handb. d. Thonw.-Ind. 1879. 566).

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kieselsäure	49,56	67,50	46,04	49,07	48,54	42,01	71,50	60,35
Thonerde	15,50	28,51	18,45	16,19	12,05	12,26	10,90	18,10
Eisenoxyd	3,07	2,05	3,04	2,82	3,14	3,98	0,18	
Kalkerde	22,40	1,52	17,64	18,01	19,25	18,97	16,49	14,52
Magnesia	0,16	—	0,87	0,82	0,30	1,86	Spur	3,72
Kohlensäure und Verlust	8,58	0,42	13,96	13,09	16,72	21,06	Na_2O 0,90	2,68
	99,21	100,00	100,00	100,00	100,00	100,14	99,97	99,37

1 Italienische Fayence von Luca della Robbia; 2 Fayence v. Bernard Palissy; 3 Altspanische Fayence; 4 Fayence von Delft; 5 Persische Fayence; 6 Ofenkachelmasse, Analyse v. Verf.; 7 Gebrannte Masse von einer Schüssel von Deck, Analyse v. Verf.. — Die Palissy-Masse (Nr. 2) hat eine dem Kalksteingut entsprechende Zusammensetzung, während die Deckmasse (Nr. 7), welche mit durchsichtiger Pb-Glasur versehen war, die vor der Analyse abgeschliffen wurde, eine Zusammensetzung im Sinne der Fayencen zeigt, nur mit dem Unterschiede, dass sie weiss gefärbt ist.

Formen und Brennen. Das Ausformen der Majoliken geschieht bei Hohlgefässen und Schalen auf der Scheibe, theils freihändig, theils unter Anwendung von Schablonen in Gypsformen. Ofenkacheln werden in Gyps geformt.

Die getrockneten Gegenstände werden unglasirt bei einer wenig unter oder über Ag-Schmelzhitze liegenden T. verglüht. Nach dem Verglühen werden die Geschirre glasirt und bei ungefähr derselben T. fertig gebrannt. Als Brennöfen dienen meist liegende viereckige, seltener runde Oefen mit aufsteigender Flamme.

Die Geschirre werden durch Einkapseln oder durch Einbauen vor der Flugasche geschützt. Die Oefen werden mit glasirten und rohen Waaren zugleich besetzt; die letzteren werden bei liegenden Oefen an die der Feuerung abgekehrte Seite, nach den Abzugskanälen hin, gesetzt, einestheils damit die aus ihnen ausgetriebene Feuchtigkeit sich beim Schmauchen (Anwärmen) nicht auf den glasirten Waaren kondensirt und dadurch ein theilweises Ablösen der Glasur herbeiführt,

anderntheils damit die zu verschrühenden Geschirre das stärkere Feuer erhalten. Der Scherben der gebrannten Geschirre lässt sich mit dem Messer ritzen.

Glasur, Herstellung und Zusammensetzung. Die Glasuren der Majoliken sind, abgesehen von den dunkel gefärbten, reich gegliederten Ofenkacheln (zu den sogen. altdeutschen Oefen), durch SnO_2 undurchsichtig gemacht. Das SnO_2, welches in einer Menge von 10 bis 20 % in der durchgeschmolzenen Glasur enthalten ist, löst sich nur zum kleineren Theil in dem Bleisilikat auf, die weitaus grösste Menge bleibt ungelöst oder scheidet sich zum Theil beim Erkalten wieder aus; eine gleichmässige, schöne weisse Färbung der Glasur erreicht man daher nur bei äusserst feiner Vertheilung des SnO_2 durch den ganzen Glasurbrei. Das Hineinmengen des SnO_2 in den ungefritteten Glasurversatz reicht meistens nicht aus; auf solche Weise hergestellte Glasur sieht nach dem Einschmelzen auf den gebrannten Geschirren häufig fleckig aus. In grösseren Töpfereien und Majolikafabriken calcinirt man daher eine Mischung von granulirtem Pb und Sn zu sogen. Zinnasche, Aescher; die zum Glasurversatz erforderliche Menge der Metalle wird zusammengeschmolzen und, granulirt oder in Barren gegossen, in von unten geheizten Eisenpfannen schwach geglüht, wobei sich die Metalle unter fleissigem Durchkrücken in ein innig gemengtes, graugelbes Oxydpulver verwandeln. Die zu demselben Zweck dienenden Flammöfen, in denen die Flamme über die Metalle hinwegstreicht, sind wegen der durch die Flugasche der Brennmaterialien in die Oxyde kommenden Verunreinigungen weniger empfehlenswerth. Der rohe Aescher wird gesiebt, der Rückstand weiter calcinirt und das Feingut gemahlen; dabei werden etwa in demselben noch enthaltene Metallstückchen breit gedrückt und beim Durchgiessen durch ein feines Sieb zurückgehalten. Die Zusammensetzung der Glasuren geht aus folgenden Analysen hervor:

	1	2	3	4	5	6	7
Kieselsäure	44,96	43,67	41,48	51,36	37,99	38,66	36,49
Zinnoxyd	15,66	10,29	23,84	—	0,81	—	1,02
Bleioxyd	26,92	25,51	23,73	28,84	49,57	48,07	51,63
Thonerde	5,12	2,84	4,37	2,12	2,90	5,80	4,35
Eisenoxyd		—	0,29		1,07	1,30	0,88
Chromoxyd	—	—	—	—	—	—	0,86
Arsenige Säure	—	—	—	1,45	—	—	—
Manganoxydoxydul	—	—	—	—	2,00	1,74	—
Kupferoxyd	0,23	4,46	—	3,69	—	—	1,55
Kalk	0,51	0,96	0,66	0,52	0,95	0,69	2,50
Alkalien	6,11	12,36	5,87	4,45	3,87	4,07	2,87
Chlor	0,29	—	—	—	0,66	—	—
Aus Differenz Borsäure	—	—	—	7,57	—	—	—
	99,80	100,09	100,24	100,00	99,82	100,33	100,15

1 Ofenkachelglasur, analysirt v. Verf.; 2 blaue Glasur von einer altpersischen Fayencefliese, analysirt v. Verf.; 3 Feilner'sche Glasur für Ofenkacheln nach Aron (Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1872. Nr. 2); 4 blaue Glasur einer modernen Majolikafliese, analysirt v. Verf.; 5 und 6 braune Glasuren; 7 dunkelgrüne Glasur für Ofenkacheln, analysirt v. Verf.

Die Sn-haltige Emailleglasur Nr. 1 zeigt eine den normalen Gläsern näher kommende Zusammensetzung (Thonind.-Ztg. 1892. **17.** 153):

$$\left.\begin{matrix} 0{,}44\ Na_2O \\ 0{,}06\ CaO \\ 0{,}50\ PbO \end{matrix}\right\} 0{,}21\ Al_2O_3 + 3{,}2\ SiO_2\ .\ 0{,}44\ SnO_2\ .$$

Verf. probirte eine ihrer Zusammensetzung entsprechende Fritte, geschmolzen aus:

Calcin. Soda	46,99	Gewichtstheile
Kreide	6,07	„
Mennige	113,06	„
Zettlitzer Kaolin . . .	52,89	„
Glassand	159,87	„
SnO_2	64,35	„

Dieselbe hielt haarrissefrei auf einer Reihe von Töpferthonen bei einem Gehalt von über 20 % $CaCO_3$ und wurde bei Ag-Schmelzhitze blank. Dagegen hielt eine den durchsichtigen Glasuren 5 bis 7 (mittlere Zusammensetzung aus denselben) entsprechend zusammengesetzte Fritte, entsprechend der berechneten Formel:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}22\ Na_2O \\ 0{,}04\ CaO \\ 0{,}74\ PbO \end{matrix}\right\} 0{,}19\ Al_2O_3 + 2{,}09\ SiO_2,$$

geschmolzen aus:

Calcin. Soda	23,64	Gewichtstheile
Marmor	4,30	„
Mennige	167,35	„
Zettlitzer Kaolin . . .	48,17	„
Glassand	103,26	„

nur auf Fayencemassen mit bedeutendem Gehalt (30 bis 35 %) an $CaCO_3$. Eine der Sn-Glasur Nr. 1 unter Weglassung des SnO_2 und theilweisem Austausch der Kieselsäure gegen eine äquivalente Menge Borsäure nahe kommende farblose Glasur, entsprechend der Formel:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}1\ Na_2O \\ 0{,}2\ CaO \\ 0{,}1\ BaO \\ 0{,}6\ PbO \end{matrix}\right\} 0{,}3\ Al_2O_3 + 2{,}4\ SiO_2\ .\ 0{,}6\ B_2O_3$$

hielt dagegen auf minder kalkhaltigen Fayencemassen von 20 bis 25 % $CaCO_3$ haarrissefrei. Die Herstellung der farbigen Glasuren erfolgt in der beim Steingut besprochenen Weise; zweckmässig werden alle Glasuren aus gesundheitlichen Rücksichten (zur Vermeidung des Auftretens der sogen. Bleikrankheiten der Arbeiter) eingeschmolzen, man nennt sie daher auch Schmelzglasuren. Damit sich der Glasurbrei nicht so fest zu Boden setzt und die glasirten Gegenstände sich beim Nacharbeiten nicht so leicht abgreifen, ist es zweckmässig, einen Theil des Thones beim Einfritten herauszulassen und denselben der Fritte in dem entsprechenden Verhältniss beim Mahlen zuzusetzen. Man schmilzt die Glasuren in Chamottekapseln gleichzeitig mit den Fabrikaten im Töpferofen ein oder in einem besonderen Schmelzofen und

schreckt sie, wie die für die Porzellanfarben dienenden Flüsse, in Wasser ab. In manchen Fabriken nimmt man zum Einschmelzen der Glasuren anstatt der Soda NaCl; es ist dem durchaus zu widerrathen, da sich beim Fritten NaCl in erheblicher Menge verflüchtigt und die mit dem Wasserdampf der Feuergase sich bildenden salzsauren Dämpfe die Glasuren unter Umwandlung der Metalloxyde in Chloride und Verflüchtigung derselben zum Theil zerstören.

Die Malerei auf der Glasur (Blau, Grün, Violett, Gelb) geschieht mittelst Porzellanfarben, welche durch Zusatz von weisser Sn-Glasur schwerer schmelzbar gemacht sind; man bemalt die Geschirre meistens vor dem Glattbrand mit der Hand oder bedruckt sie in der beim Steingut besprochenen Weise. Neben der Malerei mit Muffelfarben kommt der Lüsterdekor (vergl. darüber das beim Porzellandekor Gesagte), welcher den farbigen Glasuren durch die irisirend erscheinende Oberfläche einen eigenartigen Reiz gibt, besonders auf älteren Fayencen viel zur Anwendung.

C. Töpferwaaren.

Das Töpfergeschirr wird aus einem eisenschüssigen Thon gefertigt, dessen Eisengehalt dem Scherben eine röthlichbraune oder gelbbraune Farbe ertheilt. Die zur Herstellung der Töpferwaaren dienenden Thone sind aber durchweg strengflüssiger als die zur Herstellung der Majoliken verwendeten; die Töpferwaare steht daher in mancher Beziehung dem Steinzeug näher, obwohl ihr Scherben nicht gesintert, sondern porös, aber härter ist als der der Majoliken.

Man unterscheidet die sogen. Weisstöpferei, deren Erzeugnisse aus weniger feuerbeständigem Thon in Gegenden, die arm an besseren Thonen sind, angefertigt werden, von der Brauntöpferei nach Bunzlauer Art. Die Bunzlauer Fabrikate sind aus fettem, ziemlich schwerflüssigem Septarienthon hergestellt und von härterem Scherben als die Weisswaaren. Die Anfertigung der letzteren geschieht vermittelst fetter Ziegelthone, die mit Ziegel- oder Chamottemehl, Feuerstein oder Sand gemagert sind. Die Glasur derselben ist entsprechend leichtflüss., meistens Pb-haltig. Die Braunwaaren oder Bunzlauer und Waldenburger Geschirre sind mit einer aus Lehm und Bleiglätte gemischten sogen. Begussglasur versehen, die ihnen nach dem Brennen ein tiefbraunes Ansehen ertheilt. Die Geschirre werden auf der Scheibe gedreht und mit der Glasur in einer Operation fertig gebrannt. Da die nicht verglühten rohen Geschirre beim Eintauchen in die Glasur leicht zerbrechen, so bringt man dieselbe meistens durch Begiessen in lederhartem, d. h. halbtrockenem Zustand auf. Seltener bringt man die Glasur durch Bestäuben auf. Dies geschieht vorkommendenfalls in der Weise, dass man die Geschirre in einen Brei aus fettem Ziegellehm taucht und darauf die Oberfläche mit einem Bleisilikat bepudert. Für die Gesundheit der Arbeiter ist dies Verfahren wenig empfehlenswerth, da das Einathmen der feinen umherfliegenden Staubtheilchen der Glasur schwer zu umgehen ist.

Wenn die verarbeiteten Thone strengflüss. genug sind, kann man sich der leichtflüss. Feldspathglasur, wie sie der Normalkegel 4 der Seger'schen Reihe bietet, bedienen. Sehr geeignet sind aber die

leichterflüss., mit Borsäure geschmolzenen Kalkthonerdeglasuren (vergl. Steinzeug), sie sind in jedem Falle einer aus Begussthon und Glätte hergestellten Glasur vorzuziehen, selbst wenn letztere wenig PbO enthält. Häufig werden die Geschirre innen weiss engobirt. Man verwendet dazu einen weissbrennenden, mit Quarz, Feldspath und Kreide versetzten Kaolin, wie z. B. den sogen. Kaschkaer Begussthon (Thonind.-Ztg. 1892. 16. 1149) oder Rühle'schen Cölln-Meissener Begussthon (Thonind.-Ztg. 1892. 16. 1032) in etwa folgender Mischung:

fetter Beguss	magerer Beguss		
58	48,5	Gewichtstheile	Rühle'scher Begussthon
45	—	„	Meissener Kaolin
35	—	„	Feldspath
15	15	„	Kreide
60	36,5	„	Quarz

je nachdem die Schwindung der Grundmasse stark oder gering ist. Die engobirten Geschirre werden verglüht und darauf glasirt.

Zum Brennen der Töpferwaaren sind meist liegende Oefen, vielfach die Kasseler, in Gebrauch. Das Geschirr wird ohne Kapseln eingesetzt, jedoch durch Einbauen in Steine oder unglasirte Geschirre vor der Flugasche möglichst geschützt. Die Glasur der Geschirre ist meist durchsichtig braunschwarz oder hellbraun und undurchsichtig. Als unglasirte Fabrikate sind die Blumentöpfe zu erwähnen.

Statistisches. Die Ausfuhr von Fayence- und Majolikawaaren aus Deutschland belief sich auf:

	je 1000 kg	je 1000 Mk. Werth
1885	6515	2932
1886	6687	3009
1888	8799	3959
1890	10828	7038
1891	11098	7214
1892	11531	9225

Die Ausfuhr ist also im Wachsen begriffen.

2. Ziegel.

Die zur Herstellung von Ziegeln dienenden Materialien sind je nach dem Zwecke, zu welchem die Steine verwendet werden sollen, ausserordentlich verschieden. Ihrer Verwendung gemäss lassen sich die Ziegel in zwei Klassen theilen: a) Ziegel, welche feuerbeständig, b) Ziegel, welche wetterbeständig sein sollen. Schlechtweg nennt man die ersteren feuerfeste Ziegel und die letzteren Mauerziegel.

a) Feuerfeste Steine.

Begriff, Eigenschaften. Von den feuerfesten Steinen und Fabrikaten fordert man neben der Widerstandsfähigkeit gegen hohe T. die Unangreifbarkeit durch die von den Feuergasen mitgeführten, in der Asche der Brennmaterialien enthaltenen kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsauren Alkalien und Erden, sowie die Unveränderlichkeit derselben bei der Berührung mit schmelzenden metallischen Schlacken, alkalischen und glasartigen Substanzen. Für diese Forderungen ist nicht allein die für den einen oder den anderen Fall geeignete chemische Zusammensetzung der feuerfesten Steine, sondern auch ihre physikalische Beschaffenheit maassgebend. Je dichter der Stein ist, desto schwerer können die zersetzenden

Stoffe zerstörend in ihn eindringen, dabei wird hier ein basisches thonerdereiches, dort ein saures kieselsäurereiches Fabrikat am Platze sein.

Neben der Zusammensetzung der Thone im chemischen Sinne ist also zu beachten, ob dieselben sich bei hoher oder schon bei niederer T. verdichten. Je fetter ein Thon ist, desto eher schliesst er sich beim Trocknen und Brennen zu einer dicht gefügten Masse zusammen, desto leichter widersteht er also auch dem Eindringen fremder Körper. Wollte man aber die fetten Thone ohne weitere Zusätze verarbeiten, so würden sie beim Trocknen und mehr noch beim Brennen in Folge zu grosser Schwindung zerklüften, man muss sie daher mit geeigneten Materialien magern. In erster Linie kommt als Magerungsmittel Chamotte, d. h. ein Thon in Betracht, welchen man möglichst scharf brennt, auf Brechwerken, Kollergängen oder vermittelst Stampfwerken, zerkleinert und durch Siebe in Chamottemehl und gröbere Chamottekörner trennt. Je schärfer die Chamotte gebrannt ist, desto weniger angreifbar ist sie in Folge grösserer Dichtigkeit nicht allein im physikalischen Sinne, sondern auch durch Chemikalien, z. B. durch Säuren. Da die Chamottesteine grossen T.-Schwankungen unterliegen, häufig nach hoher Erhitzung schnell abgekühlt werden, so müssen sie gegen Wechsel der T. möglichst unempfindlich sein. In Bezug darauf ist zu beachten, dass bei Anwendung von Chamottemehl das Gemenge mit fettem Thon mehr schwindet und sich dichter brennt, als wenn es mit gröberen Körnern hergestellt ist. Die Fähigkeit, Wechsel der T. zu ertragen, ist in letzterem Falle grösser. Neben der Chamotte kommt als Magerungsmittel Quarz in Betracht. Falls es nicht gelingt, die Chamotte durch mehrmaliges Brennen so stark zu verdichten, dass ein späteres Schwinden nicht mehr stattfindet, und die fertigen Fabrikate ebenfalls bis zum Aufhören der Schwindung zu erhitzen, so schrumpfen Steine, welche nur aus Chamotte und Thon hergestellt sind, falls letztere keine freie Kieselsäure enthalten, bei oftmaligem Erhitzen im Mauerwerk noch weiter ein. Diesem Umstande begegnet man vorkommendenfalls durch Zusatz von grobem scharfkantigem Quarz, da derselbe im Feuer bei oftmaligem Erwärmen wächst. Zu verwerfen ist aber unter allen Umständen der Zusatz von feinkörnigem Sand, da derselbe sich in feiner Vertheilung mit dem Thonerdesilikat beim Brennen der Steine zu leichter schmelzbaren Silikaten vereinigt und so die Feuerfestigkeit der Fabrikate herabdrückt. Aber auch der Zusatz von grobkörnigem Quarz, wenn er überhaupt gemacht werden muss, ist in gewissen Grenzen zu halten, da das Wachsen desselben das Gefüge des Steines lockert. Wie schnell bei zu reichlichem Quarzzusatz in feinerer Korngrösse die Lockerung des Gefüges herbeigeführt und dadurch dem Eindringen von Alkalien Vorschub geleistet wird, geht aus einer Untersuchung des Verf. hervor (Thonind.-Ztg. 1891. 15. 293). Ein Chamottestein, dessen S. bei Kegel 33 der Seger'schen Reihe lag, dem Quarzkörner von Grieskorn- bis Linsengrösse eingemengt waren, wurde zehnmal je 24 Stdn. bis zum S. von Kegel 5 in einem mit Holz gefeuerten Porzellanofen frei stehend erhitzt. Er war nach diesen Bränden auf allen Seiten mit einer bräunlichen, haarrissigen Glasur bedeckt, aus der Quarzkörner zum Theil als abgeschmolzene Erhöhungen hervortraten. Die Zusammensetzungen der oberen, 1 mm starken Schicht war im Vergleich zum Kern des Steines folgende:

	Oberste, 1 mm starke Schicht	Kern des Steines
Kieselsäure	69,43 %	73,88 %
Thonerde	23,95 „	22,25 „
Eisenoxyd	1,20 „	1,10 „
Kalk	1,08 „	0,98 „
Magnesia	0,18 „	0,31 „
Alkalien (überwiegend K_2O)	4,34 „	0,96 „
Schwefelsäure	Spuren	—
	100,18 %	99,48 %

Auf der Bruchfläche war der Stein gelockert und die Oberfläche wies gegen die ursprüngliche Zusammensetzung das Fünffache an Alkalien auf.

Rohmaterialien. Nach Obigem wählt man also die für die feuerfesten Steine zu verwendenden Materialien in der Weise aus, dass man einem möglichst schwerschmelzbaren, flussmittelarmen Schieferthon nach (nöthigenfalls) mehrmaligem Brennen bis zur Dichtigkeit als Magerungsmittel einen fetten plastischen Thon von mittlerer Feuerfestigkeit zusetzt. Die Zusammensetzung einiger bekannterer hier in Betracht kommender Materialien ist folgende:

Zusammensetzung feuerfester Thone.

	1	2	3	4	5	6	7	8
a) Chemische Analyse:								
Kieselsäure	45,61	45,11	44,87	43,48	32,75	43,84	47,40	48,54
Thonerde	39,31	39,68	39,76	39,43	27,64	36,30	37,06	39,12
Eisenoxyd	1,13	1,35	1,14	1,61	0,26	0,46	1,12	1,74
Kalk	0,37	0,07	0,76	0,22	0,64	0,19	0,40	1.36
Magnesia	—	Spur	0,20	—	0,43	0,19	0,28	0,03
Alkalien	0,66	0,66	0,67	0,34	0,70	0,42	0,87	Spur
Glühverlust	13,25	13,24	12,95	15,26	38,03	17,78	13,40	9,54
	100,33	100,11	100,35	100,34	100,45	99,18	100,53	100,33
b) Rationelle Analyse:								
Thonsubstanz	99,67	99,68	99,07	99,53	99,43	—	99,42	—
Quarz	0,33	0,32	0,32	0,09	0,57	—	0,34	—
Feldspath			0,61	0,38		—	0,24	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	—	100,00	—

	9	10	11	12	13	14	15
a) Chemische Analyse:							
Kieselsäure	46,22	52,50	44,26	47,47	49,63	59,58	47,33
Thonerde	39,34	45,21	35,98	36,09	36,28	28,68	35,05
Eisenoxyd	1,38	0,81	1,00	2,75	1,24	1,16	2,30
Kalk	Spuren	—	0,42	0,20	1,57	0,07	0,16
Magnesia		0,54	0,85	0,67	1,17	Spur	1,11
Alkalien	0,69	0,51	1,60	1,02	0,49	0,53	3,18
Glühverlust	12,49	0,78	14,99	11,76	9,49	9,87	10,51
	100,12	100,35	99,10	99,96	99,87	99,89	99,64
b) Rationelle Analyse:							
Thonsubstanz	—	—	—	97,89	93,59	74,23	—
Quarz	—	—	—	1,87	5,66	25,72	—
Feldspath	—	—	—	0,24	0,75	0,05	—
	—	—	—	100,00	100,00	100,00	—

1 Briesener Thon A I; 2 Lettowitzer Thon; 3 Briesener (Müglitzer) Thon F I; 4 Thonschiefer F I von Müglitz; 5 Rakonitzer Thonschiefer, Analysen n. Verf.; 6 Thonschiefer von Saarau n. Bischof; 7 Thonschiefer von Johnsdorf in Mähren n. Verf.; 8 und 9 Thone von Ruppersdorf n. Verf.; 10 gebrannter Thonschiefer von Lubna-Rakonitz n. Seger; 11 Schiefer von Garnkirk in Schottland n. Bischof; 12 Mühlheimer Thon; 13 Vallendarer Thon n. Verf.; 14 Löthainer Hafenthon n. Verf.; 15 Hafenthon von Hettenleidelheim (Grünstadt) n. Bischof.

Die Materialien 1 bis 11 sind als hochfeuerfeste Thone oder Thonschiefer am geeignetsten, als Chamotte gebrannt zu verwenden, während die Thone 12 bis 15 als sehr fette plastische, leicht dichtbrennende, in ungebranntem Zustand zu verwendende Stoffe anzusehen sind.

Herstellung der Masse und Brennen. Die Herstellung der feuerfesten Massen geschieht meistens nach Raumtheilen; der gekollerte und auf der Thonmühle in trockenem Zustand gemahlene Thon wird in gemauerten Bassins eingeweicht und mit der erforderlichen Menge grobkörniger und feinkörniger Chamotte versetzt. Die Masse wird mit einem Holz- oder Eisenspaten durchgestochen, zuweilen auch noch mit den Füssen durchgetreten und auf dem Thonschneider (vergl. Mauersteine) einige Male durchgearbeitet.

Wo es gilt, grosse Mengen Chamottemasse herzustellen und zu verarbeiten,

geschieht das Mischen ausschliesslich auf maschinellem Wege. Bei Fickentscher in Zwickau z. B. wird eine innige Mischung von Thon und Chamotte dadurch erzeugt, dass der grubenfeuchte Thon und die gemahlene Chamotte in dem bestimmten Verhältniss karrenweise nach einander auf einen horizontal liegenden Schneckengang gegeben, hier durchgearbeitet und von da zwei Walzwerken zugeführt werden. Es entsteht eine vollständig gleichmässig gemischte Masse, deren Feuchtigkeitsgehalt durch einen dem Schneckengang zugeführten Wasserstrahl regulirt wird.

Die Hohlgefässe (kleinere Tiegel u. dergl.) werden meist freihändig, die Kapseln in Gyps- oder Metallformen hergestellt. Die Kapseln werden in neuerer Zeit in manchen Fabriken mit gutem Erfolg in Metallformen gepresst. Dies hat den Vorzug, dass man weniger wasserhaltige „steifere" Massen verarbeiten kann, welche schneller trocknen, weniger stark schwinden und in Folge dessen beim Trocknen weniger leicht reissen. Ausserdem sind die Formkosten geringere als beim Formen in Gyps.

Die Steine werden gewöhnlich in Holzformen ausgedrückt und in lederhartem Zustand auf einer Knie-Hebelpresse nachgepresst, damit sie dichter und stabiler und schärfer in der Form werden. Das Brennen geschieht in grösseren Betrieben meistens im Mendheim'schen Ofen bei sehr hohen zwischen Kegel 10 und 20 der Seger'schen Reihe liegenden Hitzegraden.

Als besondere Gruppe der feuerfesten Steine sind die sauren Fabrikate Dinas bricks oder Flintshiresteine zu betrachten. Als Rohmaterial dient in England der sogen. Dinassandstein, in Deutschland meistens reiner Quarz, welcher mit etwas Kalkmilch und irgend einem Klebestoff formbar gemacht und in zweitheiligen eisernen Formen ausgedrückt wird. Der Kalkzusatz hat den Zweck, mit dem Quarz beim Brennen zu versintern und so gewissermassen als Kitt zu dienen. Da bei den Dinassteinen die Hauptschwierigkeit in der Formung der zumeist unplastischen Masse besteht, die Feuerfestigkeit aber bei Erhöhung der plastischen Bestandtheile herabgemindert wird, so ist es von grossem Werth, mittelst einer möglichst geringen Menge von Bindemitteln eine möglichst hohe mechanische Festigkeit der ungebrannten wie der gebrannten Waare zu erzielen. Zu diesem Zweck schlagen Seger und Cramer (Thonind.-Ztg. 1893. **17.** 637) (D.R.P. Nr. 69318) vor, Gyps unter Zusatz von schwefelsaurer Thonerde oder schwefelsaurer Magnesia zu verwenden. Der Gyps erhärtet bei Anwesenheit dieser Salze schwerer und bildet eine plastischere Masse, als wenn er mit reinem Wasser angemacht wird, und wird dabei viel härter. Gibt man einen Zusatz von 2 % Gyps und 1 % schwefelsaurer Thonerde zur Steinmasse, so enthält diese nach dem Brennen 0,85 % Kalk und 0,15 % Thonerde. Die Masse ist gut formbar und bietet technisch grosse Vorzüge vor anderen Bindemitteln. Ein Arbeiter presst in 12 Stdn. bis zu 2500 Ziegel. Die englischen Fabrikate enthalten 94 bis 98 % Kieselsäure, der Rest besteht aus Thonerde, Kalk und etwas Fe_2O_3. Verf. untersuchte zwei deutsche Dinas bricks von Ruppersdorf, deren Zusammensetzung folgende war:

	I	II
Kieselsäure . . .	92,83 %	92,16 %
Thonerde . . .	4,72 „	5,45 „
Eisenoxyd . . .	0,32 „	0,63 „
Kalk	1,47 „	1,19 „
Magnesia . . .	0,36 „	0,52 „
Alkalien	0,02 „	Spur
	99,72 %	99,95 %

Die Dinassteine werden hauptsächlich als Gewölbesteine in Flammöfen und Glasöfen verwendet, sie sind gegen Wechsel der T. sehr empfindlich und werden beim Brennen immer grösser, worauf man bei der Konstruktion der Gewölbe Rücksicht nehmen muss. Flugasche und basische Schlacken bringen sie leicht zum Schmelzen, dagegen sind sie gegen Säuren äusserst widerstandsfähig.

Für Gefässe und Apparate, welche mit heissen Säuren in Berührung kommen, wird in der Technik sogen. Säurefestigkeit gefordert. Wenn auch von absoluter Widerstandsfähigkeit der Thonmassen gegen Säuren nicht die Rede sein kann, so werden doch die basischen thonerdereichen Producte von Säuren leichter angegriffen als die quarzreichen. Es kommt aber noch der Grad der Versinterung und die Dichtigkeit der Gefässe und, wenn sie glasirt sind, die Zusammensetzung der Glasur als ausschlaggebend hinzu. Porzellanartig gesinterte quarzreiche Massen, welche den Quarz in feiner Vertheilung enthalten, widerstehen den Säuren am besten und um so mehr, je schärfer sie gebrannt, je besser sie verklinkert sind.

Bei basischen Prozessen sind für sehr hohe T. die Magnesiaziegel von grosser Bedeutung. Leo (Stahl u. Eisen 1891. **11**. 984) empfiehlt die aus sintergebranntem Magnesit hergestellten Steine zur inneren Auskleidung des Eisenkastens und zur Ueberplattung des Bodens der Hochöfen. Die aus sintergebranntem Magnesit hergestellten Ziegel sind bei höchster Schwerschmelzbarkeit dicht und von grosser Härte; ein vorzügliches Rohmaterial (Steirischer Magnesit aus dem Veitschthal) wird von C. Später-Koblenz als solches und als Ziegel in den Handel gebracht. Nach den Untersuchungen Seger's (Thonind.-Ztg. 1891. **15**. 700) besitzen dieselben eine die schwerschmelzbarsten Schieferthone weit übertreffende Feuerfestigkeit. Die Formgebung (Thonind.-Ztg. 1893. **17**. 143; Ch. Z. Rep. 1893. **17**. 83) des bis zur Sinterung gebrannten Materials, welches ausserordentlich hart ist, geschieht mit $MgCl_2$ und Magnesiumhydrat als Bindemittel unter Benutzung der Eigenthümlichkeit des Magnesits, bei schwächerem Brande einen kaustischen und hydraulischen Zustand anzunehmen. Die Steine werden mit hydraulischen Pressen geformt und zur Vermeidung der Trockenrissigkeit längere Zeit feucht gehalten; nach dem Trocknen werden sie bei hoher T. gebrannt und mit MgO und Theermörtel vermauert. Auch zur Bestimmung der Feuerfestigkeit von Thonen eignen sich die mit geglühter Thonerde ausgegossenen MgO-Ziegel sehr gut, da sie noch schwerer flüss. sind als die schwerschmelzbarsten Schieferthone.

Dolomitsteine für Thomasbirnen stellt man her, indem man den gebrannten Dolomit (Magnesium-Calciumkarbonat) mit Theer plastisch macht und zu Steinen verformt.

Neben den MgO-Ziegeln kommen noch die Kohlenstoffsteine, die man gegenwärtig ohne Anwendung von Thon in bedeutender Härte anfertigt, in Betracht. Man verwendet (sie sind zuerst auf südfranzösischen Hütten in Aufnahme gekommen, Ztschr. d. V. D. Ing. 1885. **29**. 551) reine Kohlenstoffsteine versuchsweise zum Bau der Hochöfen (Thonind.-Ztg. 1892. **16**. 229; Ch. Z. Rep. 1892. **16**. 139), da die Chamottesteine nach Lürmann dem durch die Alkalien bewirkten Abschmelzen dauernd nicht widerstehen können. Da nach demselben die verschiedenen Koke, wie sie in den Hochöfen eines Hüttenwerks ver-

braucht wurden, durchschnittlich 0,062 % Na_2SO_4 und 0,119 % NaCl, im Ganzen also 0,181 % in H_2O lösl. Salze enthielten, so wurden einem Hochofen bei täglicher Vergasung von 100 t Koks 62 kg Glaubersalz und 119 kg NaCl auf den Tag zugeführt. Ausserdem wirkt CN aus den Hochofengasen entweder auf die Beschickungsmaterialien oder auf die Steine alkalientziehend, dazu wird der in den meisten feuerfesten Thonen enthaltene Schwefelkies bei höherer T. in Einfach-Schwefeleisen und durch die Hochofengase in metallisches Fe übergeführt, welches das CO in C und CO_2 zersetzt. Der C lagert sich auf der Oberfläche der Fe-Kügelchen ab und bildet eine Schale um dieselben, trotzdem dringt immer neues CO zu dem Fe und bewirkt immer erneute Abscheidung von C auf dem Fe, wodurch endlich die Zersprengung des Chamottesteines herbeigeführt wird.

Ein bei der Anwendung von Kohlenstoffsteinen im Gestell zu Tage tretender Uebelstand, obwohl sie von Schlacken nicht aufgelöst werden, ist der, dass noch nicht mit Kohlenstoff gesättigtes Roheisen häufig mit ihnen in Berührung kommt, ihnen den Kohlenstoff begierig entzieht und sie zerstört. Diejenigen Theile der Wandungen des Gestells und der Rast dagegen, welche nicht immer mit dem flüss. Fe in Berührung sind, halten sich, aus Kohlenstoffsteinen hergestellt, scheinbar gut.

Graphittiegel. Als vorzügliches Material für Schmelztiegel sind endlich die aus Thon und Graphit hergestellten Graphittiegel bekannt. Von den natürlich vorkommenden Graphiten verwendet man die blättrigen Sorten: Ceylon-Graphit und Passauer Graphit, weil diese schwerer verbrennen, als die amorphen weicheren Arten. Nachdem der Graphit auf mechanischem Wege (durch Schlämmprocess) von verunreinigenden, namentlich erdigen Beimengungen getrennt ist, wird er meistens noch einer chemischen Reinigung unterworfen, indem man ihn mit Schwefelsäure und Salpetersäure (3 : 1 Thl.) auskocht; dabei schwillt er stark auf. Nach dem Waschen bildet er ein lockeres Pulver vom SG. 2,25, das sich mit Wasser schwer annetzen lässt. Der getrocknete Graphit wird mit möglichst dichtbrennenden Thonen vermischt und zu Schmelztiegeln verarbeitet. Dieselben werden in vorzüglicher Qualität in Grossalmerode in Hessen und Passau hergestellt. Sie sind namentlich zum Schmelzen von Edelmetallen, Gold- und Silberlegirungen geeignet, werden zum Schmelzen von Gussstahl verwendet und sind besser als andere Thontiegel dazu angethan, schnelle T.-Schwankungen auszuhalten. Statt des Graphits benutzt man zu Tiegeln auch Koks und Kohle, die aber in der Asche möglichst wenig Schmelzmittel enthalten müssen. Die sogen. hessischen Tiegel werden aus Grossalmeroder Thon und scharfkörnigem Sand hergestellt; sie sind weniger feuerbeständig als die Graphittiegel.

b) Mauerziegel.

Eigenschaften. An die Mauerziegel oder Backsteine stellt man vor allen Dingen die Forderung, dass sie bis zu einem gewissen Grade wetterbeständig und fest sind. Um mit dem Kalkmörtel ein festes Gefüge zu geben, müssen sie porös sein, damit ihre Oberflächen den Mörtel ansaugen können. Soweit die Ziegel ohne Verputz dem Wetter ausgesetzt sind, wendet man möglichst hart gebrannte, weniger stark saugende, mit den poröseren Hintermauerungssteinen auf Verband gemauerte Verblendklinker an, die in Folge grösserer Dichtigkeit

wetterbeständiger sind. Je nach der Zusammensetzung der Rohmaterialien sind die Ziegel von sehr verschiedenem Werth. Die für die Herstellung derselben in Betracht kommenden Thone zerfallen in zwei grosse Gruppen, in kalkreiche und kalkarme Materialien.

Rohmaterialien. Die kalkreichen Thone, auch Thonmergel genannt, wenn sie einen grösseren Gehalt an $CaCO_3$ besitzen, finden sich als Alluvialbildungen über ganz Norddeutschland in mächtigen Ablagerungen verbreitet, sie bilden die Grundlage vieler Küstenstriche und Flussmündungen aller Länder und erstrecken sich als das Ergebniss früherer Anschwemmungen, zum Theil von kalkärmerem Thon durchsetzt, bis in die Thalmulden des Binnenhügellandes. Sie enthalten $CaCO_3$ zuweilen in feiner Vertheilung, oft auch in grösseren Stücken, sogen. Kalknieren; häufig findet sich Gyps in derben Stücken eingesprengt, daneben führen sie alle mehr oder weniger Eisenocker, Sand, Feldspathtrümmer und Glimmer. Die kalkreichen Thone müssen, wenn sie gröbere Steine oder Kalkknollen enthalten, vor der Verarbeitung zu Ziegeln geschlämmt werden; sind sie zu fett, so werden sie mit Sand, soweit eine Magerung angebracht ist, mitunter bis zu 30% und darüber versetzt. Steine, welche wetterbeständig sein sollen, dürfen bis höchstens 25% $CaCO_3$ enthalten. Der Gehalt an $CaCO_3$ bewirkt als energisches Flussmittel die Verdichtung des Thones mit dem Sand schon bei niederer T., wobei sich die Fabrikate bei geringerem Fe_2O_3-Gehalt mit gelber oder gelbröthlicher Farbe brennen; andererseits rückt aber der S. der stark kalkhaltigen Materialien so nahe an den Sinterungspunkt heran, dass es nicht möglich ist, Klinker, d. h. gesinterte Steine, ohne einen grösseren Prozentsatz an geschmolzenen, grüngelben Steinen an den Feuerschächten zu brennen.

Die kalkarmen Thone. Hierher gehören die auch zur Herstellung von Töpferwaaren verwendeten, meist über oder unter Braunkohle lagernden Thone mit einem Fe-Gehalt von 1 bis 5% und einem Thonerdegehalt von etwa 10 bis 25%. Dieselben sind sehr plastisch und schwerer schmelzbar als die kalkhaltigen Thone und unterscheiden sich in ihrem physikalischen Verhalten von den feuerfesten Materialien dadurch, dass sie weniger derb sind und in Wasser weit leichter zergehen. Sie brennen sich bei beginnender Sinterung gelbbraun bis dunkellederbraun oder grau bei reduzirender Flamme und nicht wie die $CaCO_3$ enthaltenden Thone mit grüner Farbe.

Die Zusammensetzung einiger Ziegelthone ist aus folgenden Analysen ersichtlich:

(Tabelle siehe Seite 858.)

Förderung der Thone. Die Thone werden im Tagebau gegraben und meistens in Karren oder auf Gleisen in Kippwagen, bei weiterer Entfernung der Thongrube durch Drahtseilbetrieb vermittelst Hunden an die Arbeitsstelle gebracht. Bei grösseren Tiefen hat man das Wasser durch Schnecken oder Druckpumpen zu beseitigen, um das Thonlager bis auf die Sohle ausbeuten zu können, oder man fördert den Thon durch Becherwerk. Seltener wird der Thon durch Tonnenschächte ausgebracht.

Vorbereitung. Für die Güte der Ziegel und die Erleichterung der Verarbeitung ist es wesentlich, den Thon durch Wintern oder Sommern aufzulockern. Das Auswintern beruht auf der mechanischen Einwirkung des sich beim Gefrieren ausdehnenden Wassers; der ausgeschachtete Thon wird in langen, 60 bis 90 cm hohen Halden mit Zwischenräumen zum Gehen in der Richtung von Nordost nach Südwest, in welcher die kältesten Winde wehen, aufgeschüttet, häufiger umgestochen und gewässert. Neben der mechanischen Wirkung, die durch die Bildung der Eiskrystalle herbeigeführt wird, treten auch chemische Prozesse auf; der meistens in den Ziegelthonen enthaltene Schwefelkies oxydirt sich an der Luft zu $FeSO_4$, welches sich mit dem

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Thon von											
	Velten	Birkenwerder	Neuhof I	Neuhof II	Rathenow	Bockhorn	Schwarze Hütte bei Osterode am Harz	Ulm	Senftenberg	Neuwied	Hainstedt I	Hainstedt II
Kieselsäure	47,86	48,34	61,42	69,75	61,30	70,22	79,43	56,33	62,50	56,05	85,30	67,45
Thonerde	11,90	11,63	10,31	14,42	18,87	13,67	10,07	22,37	21,30	25,05	10,33	23,22
Eisenoxyd	5,18	4,59	3,68	5,40	6,66	6,80	5,35	7,64	3,06	4,68	0,99	1,19
Kalkerde	14 96	15,87	9,17	1,59	0,85	—	—	1,46	0,58	0,97	Spur	0,98
Magnesia	1,71	1,79	Spur	0,85	1,20	1,30	1,40	1,86	0,53	1,23	Spur	0,20
Kali	2,65	2,78	4,67	3,78	3,20	3,37	2,36	2,22	2,18	2,46	0,46	0,51
Natron	1,01						1,62		0,81		—	—
Wasser und organische Bestandtheile	4,64	5,28	3,13	4.10	8,28	5,30	—	8,10	8,57	9,10	3,20	6,72
Kohlensäure	10,44	11,71	7,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	100,35	100,99	99,60	99,89	100,36	100,66	100,23	99,98	99,53	99,54	100,28	100,27

Brennfarben der Thone:

	1–3	4–8	9	10	11	12
Schwachbrand, Hartbrand	fleischfarben, gelblichweiss bis schwefelgelb	dunkelroth	hell-gelb	gelb bis leder-braun	hell-gelb	gelb
Klinker	gelbgrün bis grün					

Die Analysen 1 und 2 und 5 bis 10 sind von Seger, diejenigen von 3, 4, 11 und 12 vom Verfasser.

$CaCO_3$ zu $CaSO_4$ und $FeCO_3$ umsetzt. $CaSO_4$ kann dabei in Folge seiner Krystallisationskraft eine gleiche Wirkung ausüben wie das Wasser. Das ausgewinterte Thonmaterial ist für die Hand- und Maschinenarbeit viel besser vorbereitet als das nicht gewinterte, da es mit Wasser leichter zerfällt. Das Aussommern, von Türrschmiedt (Notizbl. 1871. 7. 133) empfohlen, verfolgt ebenfalls den Zweck besserer Vorbereitung; der Thon wird in dünner Schicht auf der Erde ausgebreitet und bis zum Austrocknen der Einwirkung der Sonnenstrahlen überlassen. Der ausgetrocknete Thon saugt mit grosser Begierde Wasser an und zerfällt dabei weit vollständiger als der grubenfeucht eingesumpfte Thon.

Die auf die eine oder die andere Weise vorbereiteten Thone werden, wenn sie gröbere Verunreinigungen enthalten, die sich auf anderem Wege nicht entfernen lassen, geschlämmt. Dies geschieht in runden, gemauerten, oder mit Holz abgedichteten, seitlich oben mit einem Abfluss versehenen Bassins, in deren Mitte sich eine stehende Welle befindet, an welcher Querarme mit Rechen beweglich sind. Derartige stehende Schlämmmaschinen werden mit Pferden oder mit Dampf betrieben; der aus der Grube geförderte Thon wird in das Bassin geschüttet, erweicht dort in einer reichlichen Menge Wasser und wird nun durch die um die Mittelachse rotirenden Rechen zu einem dünnen Schlamm aufgerührt. Dabei setzen sich die Steine und der gröbere Sand zu Boden und der im Wasser suspendirte Thon fliesst seitwärts oben durch ein enges Gitter nach den Absatz- oder Schlämmgruben ab, in denen er eintrocknet. Bei der Herstellung gewöhnlicher Hintermauerungssteine macht sich das Schlämmen, welches 1000 Steine um wenigstens 1 Mk. vertheuert, meistens nicht bezahlt. Bei einer Dampfanlage zieht man es daher vor, den Thon über ein doppeltes Walzwerk gehen zu lassen, durch welches Mergelknollen so fein zerdrückt werden, dass sie unschädlich werden. Gröbere Steine bleiben auf dem Walzwerk zurück und werden von dem Arbeiter entfernt.

Beim Handbetrieb wird der Thon zuweilen durch Fahren oder Treten auf der Trade, Tret- oder Fahrmühle, homogenisirt, dabei werden die grösseren Steine ausgelesen, die kleineren zerdrückt. Die Fahrmühle besteht in einem an einer Leitstange beweglichen, in grösserem oder geringerem Abstand um eine Achse fahrbaren, schwer belasteten Wagen, welcher beim Umfahren den Thon durchknetet.

Zur Vorbereitung der Ziegelerde, besonders wenn sie noch mit Zusätzen von Sand u. dergl. versehen wird oder an sich ungleichmässig und wenig homogen ist, verwendet man vielfach die Thonschneider, Knetmaschinen, welche die Masse in kurzer Zeit durchmischen. Während die früheren Thonschneider aus hölzernen Bottichen mit den nöthigen eisernen Verankerungen bestanden, die aber in Folge der Verbindung von Holz und Eisen durch die abwechselnde Nässe und Trockenheit sich leicht lockerten und dadurch den Anlass zu Abnutzungen von Lager und Welle gaben, baut man jetzt bei Neuanlagen zumeist gänzlich aus Eisen bestehende Thonschneider. Man unterscheidet stehende und liegende Thonschneider. Der Vortheil (Heusinger v. Waldegg, Die Ziegel- u. Röhrenbrennerei 1892. 101) der ersteren besteht darin, dass Unregelmässigkeiten in der Beschickung keinen störenden Einfluss auf den austretenden Strang ausüben, während andererseits bei grösseren Anlagen das Hochheben des

Thones mittelst Elevatoren u. dergl. mehr Umstände macht, als bei liegenden Thonschneidern, denen das Material mit Spaten oder Schaufel zugeführt werden kann. Der liegende Thonschneider hat auf die Formgebung der Ziegel einen günstigeren Einfluss, als der stehende, da bei dem letzteren die lothrechte Bewegung des Thones erst in eine wagerechte umgewandelt werden muss. Man wird den stehenden Thon-

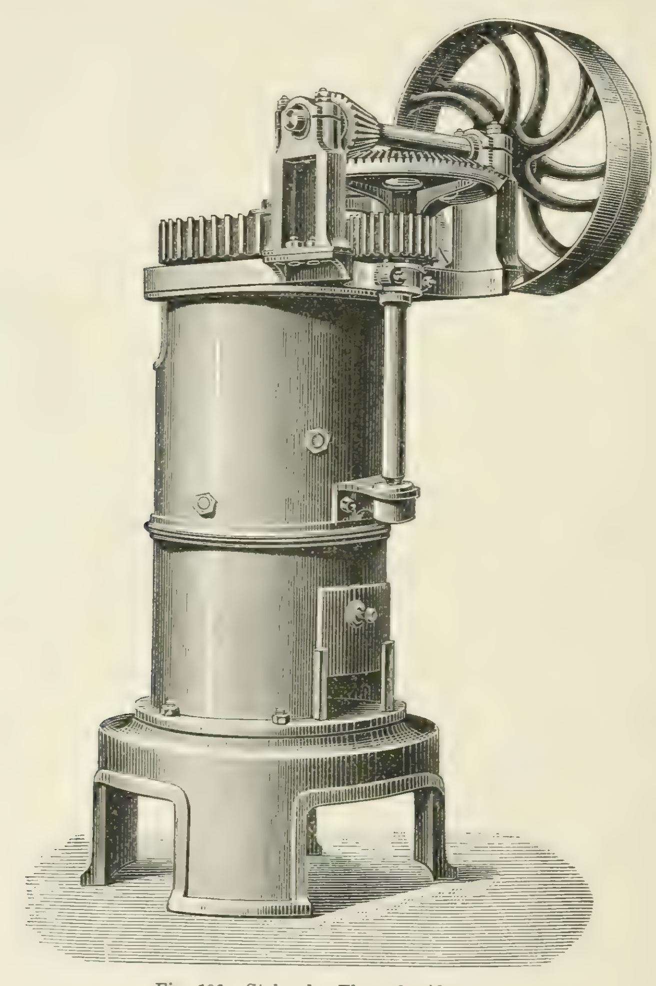


Fig. 186. Stehender Thonschneider.

schneider daher vorzugsweise nur als Misch- und Knetmaschine anwenden, den liegenden aber in solchen Fällen, wo es sich um gleichzeitige Formgebung des Thones handelt.

Der stehende Thonschneider steht meistens unter der Arbeitsebene vertieft, so dass der Pferdeumgang auf dieser stattfindet. Die obenstehende Figur zeigt einen stehenden Thonschneider für Maschinenbetrieb, wie derselbe von L. Jäger in Ehrenfeld gebaut wird (Heusinger v. Waldegg l. c. 109). Die Maschine ruht auf einem schweren

eisernen Gestell; das doppelte Vorgelege und der ganze Mechanismus ist aussen an dem Cylinder befestigt, wodurch die Vorrichtung ein Ganzes für sich bildet und an jedem beliebigen Orte aufgestellt werden kann. Die Austrittsöffnung ist durch eine Schraube verstellbar. Die Maschine wird in vier Grössen gebaut und liefert in einer Stunde:

Grösse	0	Thon für	3- bis 4000	Steine	bei	1 bis 3	Pferdestärken
„	1	„ „	5- bis 6000	„	„	2 bis 4	„
„	2	„ „	8- bis 12000	„	„	3 bis 5	„
„	3	„ „	16- bis 20000	„	„	6 bis 8	„

Die Beanspruchung nach Pferdekräften richtet sich nach der Steifheit der Erde.

Der liegende Thonschneider. Die untenstehende Zeichnung zeigt eine Groke'sche Maschine (Merseburg), welche wegen ihrer kräfti-

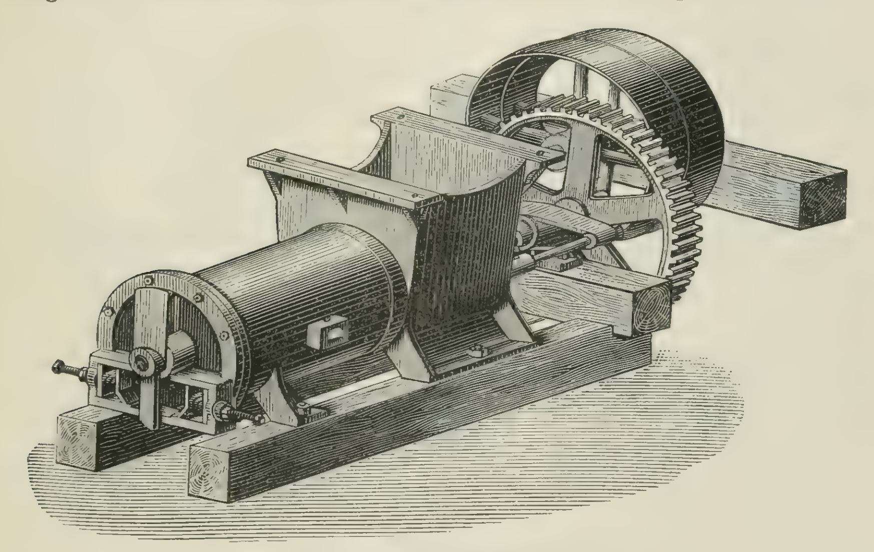


Fig. 187. Liegender Thonschneider.

gen Bauart (Heusinger v. Waldegg l. c. 107) ganz besonders zum Mischen von rohem mit gebranntem, zerkleinertem Thon oder mit Kohle u. dergl. geeignet ist. Diese Thonschneider werden vielfach in Porzellanfabriken zum Mischen der Kapselthone mit Chamotte und in Röhrenfabriken zur Herstellung der Masse verwendet. Die Messer derselben bestehen (mit Ausnahme des vor der Austrittsöffnung kreisenden) aus zwei Theilen, dem Rumpf und dem Stahlbelag, welch' letzterer leicht erneuert werden kann, was bei Verarbeitung von Stoffen, welche die Messer stark angreifen, von grosser Wichtigkeit ist. Diese liegenden Thonschneider werden häufig mit einem Walzwerk verbunden, welches die Stoffe zunächst behufs Zerkleinerung passiren. Die Grokeschen Thonschneider werden in zwei Grössen gebaut, die mittlere Leistung beträgt in der Stunde bei:

Nr. 1	4,5 cbm = ca. 1500	Vollziegel	bei	6 bis 8	Pferdestärken
Nr. 2	9 „ = ca. 3000	„	„	10 bis 12	„

Formen der Ziegel. Das Formen der auf die eine oder die andere Art vorbereiteten Ziegelerde geschieht mit der Hand oder mittelst Pressen, welche gewöhnlich mit Dampf betrieben werden. Beim Formen der Ziegel mit der Hand verwendet man hölzerne Formen oder solche aus Gusseisen oder starkem Bandeisen von entsprechender Grösse, welche an der oberen und unteren Seite offen sind; in die mit Wasser genetzte Form schlägt der Ziegelformer oder Streicher mit ziemlicher Gewalt den vom Thonschneider entnommenen Thon ein und streicht die überstehende Masse mittelst eines linealartigen Streichbrettchens ab; die Ziegel werden paarweise flach auf die mit Sand bestreuten Trockenbretter gelegt und diese von dem Abträger (Junge oder Frau) in die Trockengerüste getragen. Ein geschickter Former kann etwa 3000 Ziegel Normalformat in 10 Arbeitsstunden herstellen; dabei sind 2 bis 3 Abträger beschäftigt. Für das Formen von 1000 Ziegeln, was immer im Akkord geschieht, wird etwa 1 Mk. gezahlt.

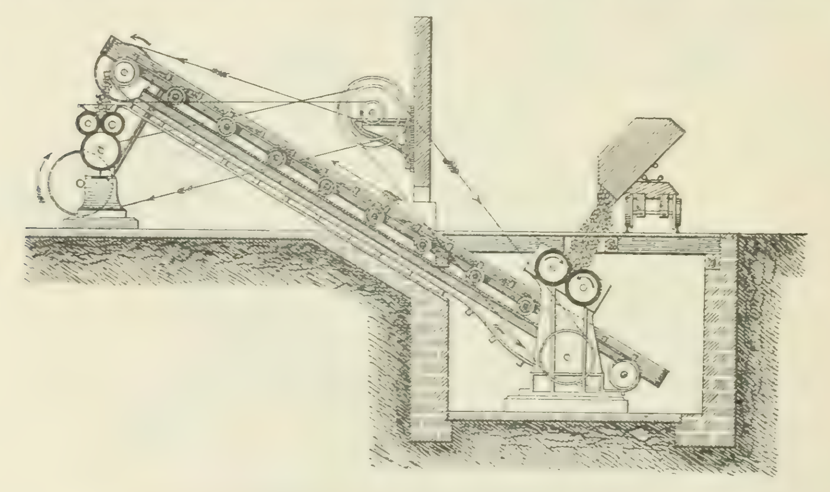


Fig. 188. Zubereitung der Ziegelerde mit zwei Walzenpaaren.

Das Formen mittelst Pressen geschieht zumeist mit Dampfbetrieb. Die modernen Ziegelpressen sind derartig eingerichtet, dass die durch Wintern oder Sommern gelockerte Erde, welche zur Zerkleinerung etwaiger Steinchen zunächst über Walzen geführt wird, von hier aus in einen liegenden Thonschneider gelangt, aus welchem sie durch ein Mundstück in Form eines Stranges vom Querschnitt des Längsdurchschnittes eines Ziegels austritt.

Die Mundstücke sind so eingerichtet, dass sie den Stein als kompakte Masse (Vollziegel) oder als Hohlsteine mit 2, 4 oder 6 Löchern, welche das Innere des Steins durchbrechen, austreten lassen. Die Hohlsteine trocknen leichter, brennen gleichmässiger durch und haben ein geringeres Gewicht. Man verwendet sie gern zu Gewölbekonstruktionen, wenn dieselben ein geringes Eigengewicht haben sollen und nicht zu schwer belastet werden müssen.

Sehr häufig wendet man ein doppeltes Walzenpaar an; das erste Walzenpaar liegt dann ausserhalb des Maschinenraumes unter der Erde;

die Ziegelerde fällt, nachdem sie dasselbe passirt, auf einen Teller-Elevator und wird von diesem dem zweiten über der Presse liegenden Walzenpaar zugeführt. Von hier fällt die fertige Masse in die Ziegelpresse. Eine derartige Anlage, wie sie zuerst von C. Schlickeysen gebaut worden, ist in Fig. 188 skizzirt (Heusinger v. Waldegg l. c. 362). Die Konstruktion der Ziegelpresse ist aus Fig. 189 (l. c. 377) ersichtlich; diese Maschine ist von Groke-Merseburg erbaut. Mittelst derartiger Pressen kann man je nach Bedarf Vollziegel, halbe und Viertel-Ziegel, Hohlziegel, Strangfalzziegel oder Drainröhren pressen. Das deutsche Normalformat für Ziegel ist 25 : 12 : 6,5 cm. Die stündlichen Leistungen der verschiedenen Grössen der Maschine lassen sich ungefähr durch folgende Zahlen ausdrücken:

In 1 Stunde	Maschine				
	Nr. 0 Normalformat	Nr. 1 Normalformat	Nr. 2 Normalformat	Nr. 3 Normalformat	Nr. 4 Normalformat
Vollziegel . .	1000 bis 1500	1500 bis 2000	2500 bis 3000	3000 bis 3500	3500 bis 4000
Hohlziegel . .	1000	1200	—	—	—
Röhren von 52 mm Durchmesser	1000 bis 1300	1500	—	—	—
Betriebskraft	6 bis 8 Pferdestärken	8 bis 10 Pferdestärken	10 bis 12 Pferdestärken	12 bis 14 Pferdestärken	14 bis 16 Pferdestärken

Die Betriebskraft ist auf die Anfertigung von Vollziegeln bezogen; bei Herstellung von Hohlziegeln ist etwas mehr Kraft erforderlich.

Der aus dem Mundstück austretende Strang wird senkrecht zu seiner Richtung in einem gewissen Abstand durch Drähte in einzelne Steine zerschnitten, welche paarweise auf Trockenbretter gestellt und in die Gerüste transportirt werden. Zum Heben derselben von einer Etage in die andere bedient man sich eines Elevators (l. c. 362), wie solcher aus Fig. 190 ersichtlich ist.

Trocknen der Steine. Das Trocknen der Steine geschieht in kleinen Anlagen im Freien auf ebener Erde (Planbetrieb), alle grösseren Ziegeleien trocknen in ausgerüsteten Schuppen. Die in den Gerüsten aufgestapelten Steine trocknen, je nachdem das Material es vertragen kann, und je nach der Zweckmässigkeit der Trockeneinrichtungen, 3 bis 8 Tage lang. Zur Bewältigung der für das Brennen in kontinuirlichen Oefen nothwendigen Ziegelmassen ist die Einrichtung geeigneter Trockenanlagen, die während der Kampagne einen möglichst grossen Vorrath an trockenen Steinen liefern, eine nothwendige Forderung. Es richtete sich daher nach der Erfindung des Ringofens sehr bald das Bestreben der Technik auf den Bau von Trockeneinrichtungen, die zum schnelleren Trocknen der Ziegel die von dem Ofen abgehende, bezw. ausgestrahlte Wärme auszunutzen suchten. Für die Konstruktion derartiger Anlagen darf die abgehende Wärme nicht zwischen den auf dem Ofen und in den Gerüsten, welche ihn in einem Umbau umgeben, aufgestapelten Steinen stagniren, sondern sie muss in Bewegung versetzt werden, um den Trockenprozess zu beschleunigen. Dabei darf die beim

Trocknen der Steine ausgedunstete Feuchtigkeit innerhalb der Trockeneinrichtungen nicht so weit abgekühlt werden, dass sie sich an kälteren Stellen auf den Ziegeln tropfbarflüssig niederschlägt. Es ist im Laufe der Jahre durch die verschiedensten Konstrukteure diesen Forderungen in der einen oder der anderen Weise gerecht zu werden versucht worden. Das erste System, welches Bedeutung erlangte, war die Einrichtung von Cohrs, bei welcher die warme Luft von oben nach unten durch die Steine gesaugt wird. Diese Form haben im Wesentlichen beibehalten F. L. Smidth in Kopenhagen und Ph. Holzmann in Frankfurt a. M. Ganz davon abweichend, aber sehr sinnreich ist die von Schaaf angegebene Einrichtung (Fig. 191). Dieselbe beruht auf dem Prinzip des Gegenstroms und bringt die feuchtesten Steine, von der Presse kommend, bei *B* mit der abgehenden Luft, die sich an den trocknenden Steinen mit Feuchtigkeit beladen hat, und die trockensten Steine bei *C*, von wo die Steine zum Ofen geschafft werden, mit der trockensten, wärmsten Luft in Berührung. In dem Trockenraum *A*, welcher in mehrere Etagen zerlegt ist, die wie einzelne Trockenschränke zu denken sind, gleiten die Ziegel, sobald man die getrocknete Waare bei *cdf* entfernt, selbstthätig nach. Die warme Luft durchstreicht den Trockenraum in der Pfeilrichtung. Von den angegebenen Trockeneinrichtungen hat jede ihre besonderen Vorzüge, indess ist die Aufgabe noch nicht als endgültig gelöst zu betrachten.

Fig. 189. Ziegelpresse.

Brennen der Steine. Aus den Trockengerüsten werden die Steine auf Karren geladen und in den Ofen gefahren. Das Brennen der Ziegel geschieht vornehmlich in Hoffmann'schen Ringöfen mit direkter Feuerung bezw. mit Gasfeuerung in der Einrichtung von Escherich oder in Gaskammeröfen von Mendheim (vergl. S. 809).

Die Brennresultate des Hoffmannschen Ringofens mit Streufeuerung sind zur Herstellung feinerer Verblender nicht ausreichend, da die Aschentheile der Kohlen mit den Steinen in Berührung kommen

und leicht zu Verfärbungen derselben Veranlassung geben. Man hat diesem Uebelstande durch die Einführung der Gasfeuerung in der von Escherich getroffenen Einrichtung abzuhelfen gesucht und neuerdings bei Beibehaltung der direkten Feuerung durch Einschalten von sogen. Heizwänden, welche den Brennstoff über den ganzen Querschnitt des Ofenkanals vertheilen und die Verbrennung der Kohlen in der Weise ermöglichen, dass die eingesetzten Steine von den Schlacken der Asche befreit bleiben. Um diese Feuerungsart hat sich namentlich Häderich verdient gemacht. Für kleineren Bedarf an Verblendern sind Oefen mit überschlagender Flamme oder Muffelöfen nach Augustin oder gewölbte Oefen mit aufsteigender Flamme vielfach mit Vortheil in Betrieb.

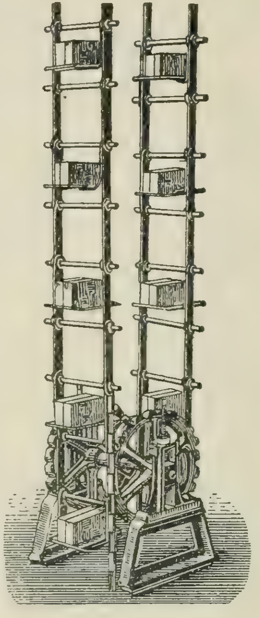


Fig. 190. Steinelevator.

Die Grösse der Hoffmann'schen Ringöfen schwankt zwischen einem Inhalt von 2500 bis 40000 Vollsteinen für die Abtheilung; dabei sind 300 Vollziegel auf 1 cbm Ofenraum zu rechnen (Heusinger v. Waldegg l. c. 607). Die mittleren Ringöfen haben 12 bis 16 Abtheilungen von je 10- bis 20000 Stück. Eine geringere Zahl von Abtheilungen ist nicht zweckmässig, da es dann schwer hält, die vorzuschmauchenden Steine langsam genug anzuwärmen und die abkühlenden Steine langsam genug erkalten zu lassen. Man erhält bei einer zu geringen Anzahl von Abtheilungen weniger ansehnliche Waare, häufig verschmauchte oder in Folge zu schnellen Kühlens rissige Steine; ausserdem ist der Brennstoff-

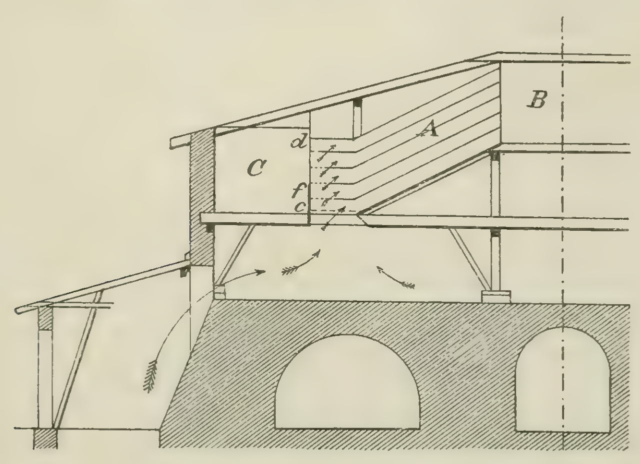


Fig. 191. Trockeneinrichtung (System Schaaf).

verbrauch grösser bei einem Ofen unter 12 Abtheilungen, als bei einem solchen von 14 oder 16 Abtheilungen, weil die Steine, je länger sie

in der Vorglut stehen, um so leichter in Weissglut gerathen. Man baut daher noch grössere Oefen von 24 bis 32 oder mehr Abtheilungen, die alsdann mit zwei Feuern betrieben werden. Ueber die Regelung des Feuers vergl. das oben Gesagte. Das Gewicht eines gebrannten Vollziegels beträgt ca. 3,5 kg.

Die Wahl des Ofens wird sich für Ziegelfabrikate in den meisten Fällen nach dem Charakter des Rohmaterials richten. Kalkreiche Thone kann man schwer in Escherich'schen Gasöfen oder in Oefen mit überschlagender Flamme brennen, da dieselben fast gleichzeitig mit eintretender Sinterung schmelzen, der Stichflamme also nicht ausgesetzt werden dürfen. Man brennt die aus kalkreichen Thonen hergestellten Ziegelfabrikate daher am besten im Hoffmann'schen Ringofen mit Streufeuerung, in Casseler Oefen, in altdeutschen Oefen mit aufsteigender Flamme oder in den Augustin'schen Muffelöfen; letztere sind der höheren Brennkosten wegen nur für feinere Fabrikate rentabel. Bei kalkarmen Thonen vollzieht sich der Sinterungsprozess sehr langsam, sie geben zu Verunformungen erheblich weniger Anlass, der Schmelzpunkt liegt meist mehre hundert Grad höher als der Sinterungspunkt — man kann die aus ihnen hergestellten Fabrikate daher ohne Gefahr längere Zeit einer intensiveren Flammenwirkung aussetzen. Bei Verarbeitung dieser Thone haben sich die Escherich'schen und Mendheim'schen Gasöfen und die Oefen mit überschlagender Flamme auf's Beste bewährt.

Es leuchtet ein, dass die kalkarmen Rohmaterialien für die Anfertigung feinerer Erzeugnisse, namentlich für Verblender oder Kopfsteine, wie sie zur Herstellung von Rohbauten verwendet werden, einen viel grösseren Spielraum lassen als die kalkreichen Thone, aus welchen man mit Sicherheit nur minder bewerthete Produkte herstellen kann. Die Ziegeleien der Norddeutschen Tiefebene verarbeiten durchweg kalkreiche Alluvialthone; sie sind aber auch in der Lage, feuerbeständigere Thone, welche ihnen durch die billigen Wasserfrachten von Bornholm, der Unter-Elbe und Oder zugänglich sind, als Zuschlagsmaterialien zu verwenden, bezw. ihre sehr fetten kalkhaltigen Thone durch Zusatz von Chamotteabfällen zu magern und besser bewerthete Erzeugnisse herzustellen (vergl. Verf. „Ueber die Herstellung steinzeugartig gesinterter Ziegel" a. d. Mittheilungen d. deutsch. Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement 1894, Seite 171), so dass sie von der geringeren Güte ihrer Rohmaterialien nicht vollständig abhängig sind.

Je nach der Natur des Rohmaterials sind auch die für das Brennen der Ziegelei-Erzeugnisse aufzuwendenden Hitzegrade sehr verschiedene. Der niedrigste Brenngrad der Fabrikate (aus kalkreichen Thonen) entspricht etwa 960° oder Ag-Schmelzhitze. Zur Beobachtung der für das Brennen von Ziegeln erforderlichen Hitzegrade hat Cramer (Thonindustrie-Ztg. 1892. 155) eine Reihe von 10 Kegeln hergestellt, welche sich den Seger'schen Kegeln zum Messen niederer Temperaturen anschliessen; dieselben sind durch Zusatz einer borsäurehaltigen Fritte zu Kegel 1 (nach Seger) leichterflüssig gemacht und entsprechen folgender Zusammensetzung:

$$\text{Kegel 01:} \left.\begin{matrix} 0{,}3\,K_2O \\ 0{,}7\,CaO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 0{,}3\,Al_2O_3 \\ 0{,}2\,Fe_2O_3 \end{matrix} + 3{,}95\,SiO_2 . 0{,}05\,B_2O_3,$$

$$\text{Kegel } 02: \left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{,}3\,Al_2O_3\\0{,}2\,Fe_2O_3\end{matrix} + 3{,}90\,SiO_2 . 0{,}10\,B_2O_3,$$

$$\text{„ } 03: \left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{,}3\,Al_2O_3\\0{,}2\,Fe_2O_3\end{matrix} + 3{,}85\,SiO_2 . 0{,}15\,B_2O_3,$$

$$\text{„ } 09: \left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{,}3\,Al_2O_3\\0{,}2\,Fe_2O_3\end{matrix} + 3{,}55\,SiO_2 . 0{,}45\,B_2O_3,$$

$$\text{„ } 010: \left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{,}3\,Al_2O_3\\0{,}2\,Fe_2O_3\end{matrix} + 3{,}50\,SiO_2 . 0{,}50\,B_2O_3.$$

Der Kegel 010 schmilzt wenig früher als Ag, der Kegel 06 ungefähr bei Au-Schmelzhitze, der Kegel 01 ist wenig leichterflüssiger als der gleichzeitig mit der Legirung 90 Au, 10 Pt schmelzende Kegel 1 von Seger.

Die gewöhnlichen Ziegelfabrikate werden ungefähr bei den Kegeln 09 bis 07 gebrannt, kalkärmere Thone etwa bei Kegel 05 bis 03 und noch feuerbeständigere Materialien bei den Kegeln 02, 01, 1, 2 u. s. w., bis etwa Kegel 7 der Seger'schen Reihe. Die Cramer'schen Kegel haben sich gleich den älteren von Seger in den Ziegeleibetrieben gut eingeführt und werden an Interessenten von der Königl. Porzellan-Manufaktur und der Thonindustrie-Ztg. zu Berlin abgegeben.

Brennfarbe und Auswitterungen. Für die Farbe (Thonind.-Ztg. 1890. **14**. 74) der Steine ist ihre Zusammensetzung in erster Linie entscheidend, in zweiter der Gang des Brandes und die Zusammensetzung der Feuergase. Bei niedrigem Fe_2O_3- und hohem Thonerde-Gehalt brennen sich die Steine bei hoher T. mit gelber bis brauner Farbe, die sich bei abnehmendem Gehalt an Thonerde und steigendem Fe_2O_3-Gehalte allmählich durch alle Töne von Gelbbraun zu Rothbraun steigert. Wie durch hohen Thonerdegehalt, so verblasst die Farbe auch mit steigendem Gehalt an $CaCO_3$. Ist der Kalkgehalt etwa doppelt so gross als der Fe_2O_3-Gehalt, so verschwindet die Rothfärbung bei genügender T. und macht einer gelbgrünen Platz, vornehmlich bei reduzirender Flamme. Die Zusammensetzung der Feuergase und der Schwefelkiesgehalt der Steinkohlen, dessen S in Form von SO_2 in die Feuergase übergeht, variirt die Farben der Steine gleichfalls. Bei oxydirender Flamme bildet sich bei kalkreichen Thonen an der Oberfläche $CaSO_4$, derselbe nimmt bis zu einer gewissen T. nicht an der Silikatbildung theil, und unbehindert vom Kalk kommt die Wirkung des Fe_2O_3 zur Geltung, besonders an der dem Feuer zugekehrten Seite. Durch energisches Reduziren kann man aber die rothen Anflüge der kalkhaltigen Thone mehr und mehr ins Gelbe überführen. Je stärker die Steine beim Brennen gesintert werden, desto dunkler färben sie sich. Weisse Anflüge entstehen meist durch lösl. in den Steinen oder im Wasser enthaltene schwefelsaure Salze, die beim Trocknen der Steine als wenig bemerkbare Ausscheidungen an ihre Oberfläche treten; man beseitigt dieselben durch Zusatz einer der H_2SO_4 äquivalenten Menge Chlorbaryum oder Witherit, welcher sich mit dieser zu unlösl. Schwerspath verbindet und als solcher in den Steinen verbleibt. Bei Anwendung von $BaCl_2$ ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden, während ein solcher bei Witheritzusatz nichts ausmacht. Am besten setzt man $^1/_4$ der lösl. Sulfate durch feinkörnigeren künstlichen Witherit und $^3/_4$ durch $BaCl_2$ um, wobei ein gewisser Ueberschuss des $BaCl_2$ nicht schadet. Hat man die Sulfate vor dem Brennen nicht in unlösl. schwefelsauren Baryt übergeführt, so kommen die Steine mit einem weissen, auf der Oberfläche festgebrannten Anflug behaftet aus dem Ofen. Dieser Anflug zeigt sich auf den Flächen der Steine, welche beim Trocknen nicht aufgelegen haben. Zuweilen sind derartige Anflüge aber einem schlecht geleiteten Brennprozess zuzuschreiben und in Folge Verschmauchens entstanden, indem die abziehenden, mit Feuchtigkeit geschwängerten Feuergase sich an den vorzuwärmenden Steinen so weit abkühlen, dass sie sich auf denselben zu Wasser kondensiren. In Folge des Schwefelkiesgehaltes der Steinkohlen enthält dies Wasser stets H_2SO_4 und es tritt eine ebensolche Bildung von schwefelsauren Salzen an der Oberfläche der Steine ein, wie oben beschrieben, wenn man die schwefelsauren Salze nicht durch Reduktion zersetzt. Verschmauchte Steine zeigen die Anflüge auf der dem Feuer zugekehrten Seite bezw. an den Theilen, die durch

die höher stehenden Steine nicht verdeckt waren. Bisweilen zeigen sich Ausschläge erst nach dem Vermauern der Steine dadurch, dass unzersetzte in dem Stein enthaltene Sulfate durch die Feuchtigkeit gelöst werden und an die Oberfläche des Rohbaues als weisse Auswitterungen gelangen. Grüne oder gelbgrüne Auswitterungen rühren von geringen Mengen von im Thon enthaltener Vanadinsäure her; dieselbe findet sich besonders häufig in Braunkohlenthonen und wird durch Reduktion gleichfalls zersetzt und in schwer lösl. Vanadinoxyd übergeführt.

Die als Vermauerungssteine für unverputzte Rohbauten verwendeten Ziegel werden, wenn sie von der Presse kommen, nicht nur noch sorgfältig nachgearbeitet, sondern auch beim Brennen von den Verunreinigungen durch Anfliegen von Flugasche geschützt und möglichst sorgsam gebrannt, da der für diese sogen. Verblender gezahlte höhere Preis einen grösseren Kostenaufwand bezahlt macht. Die Herstellung der Verblender durch Pressen von getrocknetem Thonpulver auf hydraulischen Pressen, wie es für Fussbodenfliesen üblich ist (siehe unten), hat sich in Deutschland bislang wenig eingebürgert, wird in Amerika, wo die Verblender höher im Preise stehen, vielfach betrieben. Die erheblichen Kosten, welche das Trocknen des Thones, das Pulvern, Wiederanfeuchten mit 6 bis 8% Wasser verursachen, endlich der Umstand, dass die trocken gepressten Steine einen höheren Brennmaterialverbrauch beanspruchen als nass gepresste Steine, haben das Verfahren auf dem europäischen Kontinent bislang noch nicht populär gemacht und dies um so weniger, als man in Deutschland in jeder Hinsicht vorzügliche nass geformte Steine herzustellen gelernt hat.

Schwammsteine, poröse Ziegel werden unter Zusatz von Torf, Kohlenabfällen u. dergl. hergestellt; sie sind leicht und werden nur für inneres Mauerwerk benutzt. Auch durch Zusatz von Infusorienerde stellt man leichte Ziegel her.

Dachsteine, Fliesen, Röhren. Gleichzeitig mit Mauersteinen fertigen die meisten Ziegeleien auch Dachsteine, Fussbodenfliesen und Drainröhren an. Die Dachsteine werden als sogen. Biberschwänze mit der Hand geformt, neuerdings jedoch als Diesener'sche Packetziegel (Thonind.-Ztg. 1892. 16. 431) in Form eines kontinuirlichen Bandes mit Maschinen gepresst. Sie treten als mehrfach gegliedertes Band zu Vieren übereinander aus dem Mundstück und bieten beim Brennen eine ausserordentlich grosse Gewähr gegen Verunformungen, da sie durch sogen. Kompensationsrippen an einander gehalten werden und diese dem Verziehen entgegenwirken. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, geklinkerte Steine ohne erheblichen Ausfall zu brennen, ein Vortheil, der den Diesener'schen Dachziegeln gegen die Falzziegel nachgerühmt werden muss. Die Falzziegel werden entweder in Gypsformen, mittelst sogen. Revolverpressen mit Dampfkraft oder auf Spindelpressen hergestellt oder als Strangfalzziegel durch ähnliche Pressen wie die gewöhnlichen Ziegel ausgedrückt. Da die Falzziegel genau in einander passen müssen, so ist eine sorgfältige Nacharbeit erforderlich. In sehr vielen Fällen brennt man die Dachziegel in besonderen Oefen für sich, um sie nach Beendigung des Brandes durch Aufgeben von feuchtem Brennmaterial bei völlig geschlossenem Ofen zu dämpfen. Der bei mangelndem Luftzutritt entstehende schwarze Russ lagert sich in den Steinen ab, reduzirt Fe_2O_3 zu schwarzem Oxydoxydul und ertheilt den Fabrikaten eine schiefergraue Farbe. Die Wetterfestigkeit der gedämpften Ziegel ist nicht grösser als diejenige der gleichen, nicht

gedämpften, bei derselben T. gebrannten Ziegel; so lange sie trocken sind, nehmen die gedämpften Steine schwer Feuchtigkeit auf, sind sie aber erst mit Wasser ges., so bieten sie kein undurchlässiges Schutzmittel. Am besten sind hart gebrannte, geklinkerte Dachziegel.

Die Fussbodenfliesen werden, wenn sie einfarbig sind, mit der Hand gestrichen wie Ziegel, und auf Kniehebelpressen nachgepresst. Mehrfarbige werden aus trockenem Thon und gefärbten Massen in Metallformen vermittelst Schablonen hergestellt und auf hydraulischen Pressen bis zu 250 Atm. gepresst (sogen. Mettlacher Fliesen).

Die Drainröhren fertigt man ebenfalls meistens auf Dampfpressen (früher auf Handpressen) an, indem man sie je nach der Grösse einzeln oder zu mehreren neben einander als horizontale Röhrenstränge austreten lässt und durch Drähte auf die gewünschte Länge schneidet. Grössere Thonröhren, sogen. Wasserleitungsröhren, werden mit Mundstückansatz in senkrechter Richtung ausgepresst.

Aus kalkarmen Thonen stellt man ausser gewöhnlichen Ziegeln auch kunstvoller gearbeitete Bauterrakotten, d. h. Verblender, Ornamentsteine, grössere Baustücke, Friese, Figuren etc. her. Man mischt zur Erzielung verschiedener Nuancen dunkler brennende mit hellbrennenden Thonen und setzt auch Eisenocker, Eisenhammerschlag, Braunstein, Umbra etc. zu. Derartige Sachen werden möglichst sorgfältig (häufig eingekapselt) gebrannt und erfordern überhaupt sehr sorgsame Behandlung.

Glasiren der Ziegel. Zuweilen werden als Dachsteine oder Verblender dienende Ziegel glasirt, um der Front ein belebteres Ansehen zu geben. Zweckmässig ist das Glasiren der Ziegel nur, wenn sie geklinkert sind (Verf., Ueber die Herstellung steinzeugartig gesinterter und glasirter Ziegel. Thonind.-Ztg. 1893. **17.** 1006). Poröse Steine nehmen durch die Mauerfugen Feuchtigkeit auf, bezw. bei Dachziegeln kondensirt sich die Feuchtigkeit an der unteren Fläche als sogen. Schwitzwasser. Tritt plötzlich Frost ein, so verhindert die Glasur das ungehinderte Austreten der Eiskrystalle durch die Kapillaren an die Oberfläche des Steines; in Folge dessen wird die Glasur in vielen Fällen abgesprengt. Der Wohlfeilheit halber werden die Glasuren mit den Steinen in einem Brande aufgebrannt, es hängt daher die Verwendung einer schwer- bezw. leichtflüssigen Glasur von dem Steinmaterial wesentlich ab. Für kalkhaltige Steine kommen Pb-haltige Glasuren in Betracht; schwarzbraune Dachsteinglasuren stellt man her durch Versetzen des Thones mit Glätte und Eisenhammerschlag, grüne Ziegelglasuren ebenfalls aus Thon, Glätte und anstatt des Eisenhammerschlages mit Kupferhammerschlag. Oder man verwendet den Töpferglasuren analog hergestellte Fritten (Thonind.-Ztg. 1892. **16.** 153). Für Steine, welche ein schärferes Feuer aushalten können, kommen Pb-freie Glasuren zur Verwendung (Thonind.-Ztg. 1892. **16.** 379). Man vermischt Lehm mit Eisenhammerschlag, CuO oder Mn_2O_3 oder brennt ihn unversetzt auf und erhält Glasuren, welche bei Kegel 1 bis 3 der Seger'schen Reihe glatt werden oder (für noch höhere T.) man verwendet Eisenstein an sich oder mit Sand vermischt. Letztere Glasuren verleihen den Steinen, die aus steinzeugartigem Thon hergestellt sein müssen, ein schieferartiges, mattschwarzes Aussehen. Sie werden mit reduzirender Flamme aufgebrannt und sind sehr schwer schmelzbar. Die niedrigst schmelzende Glasur hat die Zusammensetzung $1 FeO . 2 SiO_2$, bei steigendem oder fallendem

Kieselsäuregehalt werden sie schwerer schmelzbar; sie benöthigen T., die zwischen den S. der Kegel 3 und 10 liegen. Enthalten diese Glasuren noch Alkali, Kalk oder Thonerde, so können sie leichterflüssig sein, verlieren aber ihren schieferartigen Charakter und gehen in geschmolzene glasig-schwarze Massen über.

Verblender werden im lederharten Zustand zur Erzeugung besserer Farben häufig mit anderen Thonen begossen oder engobirt, indem man die halbtrockenen Steine in einen rahmartig dicken Massebrei eintaucht, so dass die in der Mauer sichtbare Seite von der Engobe bedeckt wird. Mit dem Engobiren bezweckt man nur das Hervorbringen reiner Farben bei Materialien, die sich ohne Ueberschicht weniger ansehnlich brennen; empfehlenswerth ist diese Technik nur, wenn der untere Thon und die Engobe gleichmässig schwinden, so dass die Engobe nicht haarrissig wird, und die Angussmasse völlig fest anhaftend gebrannt werden kann.

Wetterbeständigkeit. Alle Ziegelei-Erzeugnisse müssen gegen die atmosphärischen Einflüsse widerstandsfähig oder „wetterbeständig" sein. Die Wetterbeständigkeit der Ziegel hängt nicht allein von ihrer Zusammensetzung ab — Steine mit einem Gehalt von mehr als 25 % $CaCO_3$ sind schwer wetterbeständig herzustellen — sondern vor allen Dingen von der beim Brennen angewendeten T. Zu schwach gebrannte Ziegel werden durch den Frost zerstört. Man prüft die Ziegel auf Wetterbeständigkeit, indem man sie in wassergesättigtem Zustand bei etwa — 15° mehrmals anhaltend ausfrieren lässt. Die ausgefrorenen Steine werden in heissem Wasser aufgethaut und, wenn sie äusserlich keine Veränderungen zeigen, auf Druckfestigkeit (wie Cementproben) untersucht. Die grösseren oder geringeren Abweichungen der Druckfestigkeit der ausgefrorenen Proben im Vergleich zu den Druckfestigkeiten der nicht ausgefrorenen Proben lassen einen Schluss zu auf die grössere oder geringere Wetterbeständigkeit der Proben. Absolute Resultate ergibt diese Prüfung nicht. Wetterbeständige Steine müssen auch frei sein von löslichen, auskrystallisirbaren Salzen, da dieselben in Folge der ihnen innewohnenden Krystallisationskraft schwach gebrannte Fabrikate allmählich zerstören würden.

Wirthschaftliches. Die Anlage- und Betriebskosten der Ziegeleien weichen je nach den örtlichen Verhältnissen und nach Art und Güte der Fabrikate und der für dieselben aufzuwendenden Brennmaterialien, welche sich nach der jeweiligen Höhe der Garbrandt T. der Erzeugnisse richten, sehr von einander ab. Wir geben in Folgendem die annäherungsweisen Herstellungskosten gewöhnlicher Mauerziegel nach „Keramische Rundschau" 1893. 552 1. bei Handbetrieb, 2. bei Maschinenbetrieb unter der Voraussetzung einer jährlichen gleich grossen Produktion von je drei Millionen Ziegel Normalformat.

Herstellungskosten bei Handbetrieb.

A. Planbetrieb.

	pro Mille
Lehmstechen 0,25 Mk. pro 1 cbm	0,50 Mk.
Lehmtransport zum Sumpf nebst Lehmsümpfen	0,75 „
Einwerfen von Lehm aus den Sümpfen in die Thonschneider	0,60 „
Auffahren des Lehms vom Thonschneider zum Ziegelstreichtisch	0,90 „
Für das Streichen der Ziegel nebst Auflegen auf dem Trockenplan	1,80 „
Für Aufkippen der Ziegel	0,08 „
Für Aufsetzen derselben	0,35 „
Für Transportirung der Ziegel in den Brennofen	1,00 „
Arbeitslohn für Brenner	0,60 „
Ausfahren der Ziegel aus dem Ziegelbrennofen	0,60 „
Aufladen der Ziegel zur Abfuhr derselben nach der Baustelle	0,25 „
Kohlenverbrauch zum Brennen	1,30 „
Kosten für Thonschneidebetrieb mittelst Pferden	0,30 „
Summa	9,03 Mk.

B. Trocknen in Schuppen.

	pro Mille
Lehmstechen 0,25 Mk. pro 1 cbm	0,50 Mk.
Lehmtransport zum Sumpf nebst Lehmsümpfen	0,75 „
Einwerfen von Lehm aus den Sümpfen in die Thonschneider	0,60 „
Transport des Lehms vom Thonschneider zum Ziegelstreichtisch	0,85 „
Für das Streichen der Ziegel	1,70 „
Abtragen der Ziegel vom Streichtisch in die Schuppen	0,85 „
Aufkippen der Ziegel	0,08 „
Ziegeltransport aus den Schuppen in den Brennofen	0,90 „
Arbeitslohn für die Brenner	0,60 „
Ausfahren der Ziegel aus dem Ziegelbrennofen	0,60 „
Aufladen der Ziegel zur Abfuhr derselben nach der Baustelle	0,25 „
Kohlenverbrauch zum Brennen	1,30 „
Kosten für Thonschneidebetrieb mittelst Pferden	0,30 „
Summa	9,28 Mk.

C. Anlagekosten.

Ziegelbrennofen nebst Inventar	30 000 Mk.
Drei Pferde	2 000 „
Summa	32 000 Mk.

D. Betriebskosten.

Für Verzinsung und Amortisation von 32 000 Mk. = 10 %	3 200 Mk.
Herstellungskosten A. von 3000 Mille Ziegel à 9,03 Mk.	27 090 „
Summa	30 290 Mk.
Mit Herstellungskosten B. von 3000 Mille Ziegel à 9,28 Mk.	27 840 Mk.
Für Verzinsung und Amortisation von 32 000 Mk. = 10 %	3 200 „
Summa	31 040 Mk.

Es betragen die Herstellungskosten in einer Ziegelei mit Handbetrieb pro 1000 Stück Ziegel bei Benutzung von Planbetrieb 10,10 Mk. und bei Benutzung von Betrieb mit Trocknen in Schuppen 10,34 Mk.

Herstellungskosten bei Maschinenbetrieb.

	pro Mille
Lehmstechen	0,50 Mk.
Lehmtransport nach der Ziegelpresse und Lehmsümpfen	0,75 „
Einwerfen in die Ziegelpresse	0,60 „
Ziegelabschneiden	0,20 „
Transport der Ziegel von der Presse auf die Trockengerüste	0,85 „
Aufsetzen der Ziegel	0,08 „
Transport der Ziegel nach dem Ziegelbrennofen	0,90 „
Arbeitslohn für das Brennen	0,60 „
Ausfahren der Ziegel aus dem Ziegelbrennofen	0,60 „
Aufladen der Ziegel zur Abfuhr nach der Baustelle	0,25 „
Kohlen zum Ziegelbrennen	1,30 „
Summa	6,63 Mk.

Anlagekosten.

Ziegelbrennofen	30 000 Mk.
Maschinenanlage komplett	20 000 „
Summa	50 000 Mk.

Betriebskosten.

Die Herstellung von 3000 Mille Ziegel à Mille 6,63 Mk.	19 890	Mk.
10 % Verzinsung und Amortisation der Ziegelbrennofenanlage von 30 000 Mk.	3 000	„
Für Verzinsung, Amortisation, Bedienung und Unterhaltung einer 40pferdigen Dampfanlage, wobei der Kohlenpreis pro 100 kg mit 2 Mk. berechnet ist, beträgt bei 10stündigem Betrieb und auf 150 Arbeitstage, in welcher Zeit 3 Millionen Ziegel gepresst werden, pro Pferdekraft und Stunde 8 Pfennige; 40 Pferdekräfte 3,20 Mk.; also pro Tag mit 10 Stunden Betrieb 32 Mk. und auf 150 Tage	4 800	„
Verzinsung der Dampfanlage auf die Zeit des Stillstandes, pro Jahr 210 Tage = 7 Monate; 5 % von 14 000 Mk. Anlagekosten	408,31	„
Die übrigen 6000 Mk. auf die Maschinenanlage werden mit 5 % pro Jahr verzinst	300	„
10 % Amortisation auf die übrige Maschinenanlage von 6000 Mk., pro Jahr	600	„
	28 998,31	Mk.

Die Herstellungskosten bei dieser Maschinenziegelei betragen pro 1000 Stück Ziegel 9,66 Mk. Die Maschinenanlage ergibt einen Vortheil von 44 bis 68 Pfennigen pro 1000 Stück Ziegel. Dieser Vortheil auf die jährliche Gesammtproduktion von 3 Millionen Stück Ziegel beträgt 1291.69 bis 2041,69 Mk. mit der Voraussetzung, dass der Maschinenbetrieb keine aufhaltenden Betriebsstörungen erleidet, da sonst der Vortheil wieder aufgewogen werden könnte.

Je grösser die Produktion und je besser die Maschinenanlage den Betriebsverhältnissen angepasst ist, desto günstigere Resultate werden sich in Bezug auf den Gewinn ergeben. Wegen der ungünstigen Witterungsverhältnisse zur Herbst- und Winterzeit ist der Maschinenbetrieb selten länger als 7 Monate lang aufrecht zu erhalten, in dieser Zeit arbeitet die Maschine die Summe der anzufertigenden Steine, während das Brennen fortgeführt wird, bis der Vorrath an getrockneten Steinen erschöpft ist.

Die Grösse und die Art der Ausführung der zum Betriebe nothwendigen Gebäude kann den Gewinn sehr herabdrücken. Vor allen Dingen sind aber die Transportanlagen und die zu leistenden Transportwege sehr in's Gewicht fallend. Beim Transport mittelst Schubkarren bezw. unter Benutzung einer Geleisanlage sind folgende Verhältnisse zu berücksichtigen: Mittelst Schubkarren werden jedesmal ca. 0,07 cbm. Thon oder Lehm befördert: um 1 cbm Thon von der Grube zur Maschine zu schaffen, muss also ein Arbeiter diesen Weg 16mal machen, während bei horizontaler Geleisbahn ein Arbeiter 1 cbm Thon auf 2 Fahrten bequem heranschaffen kann. Die Fahrgeschwindigkeit mit Schubkarren beträgt etwa 50 m, diejenige auf einer Schienenbahn ca. 72 m in der Minute; bei Benutzung einer Feldbahn treten also grosse Zeitersparnisse ein, welche beim Transport durch Schubkarren verloren gehen. Da vielleicht der grösste Theil der Arbeit für die Ziegelfabrikation im Transport der Thon- und Steinmassen besteht, so wird diejenige Anlage die niedrigsten Löhne zu zahlen haben, in welcher in einer gewissen Zeiteinheit bei möglichster Kürzung der Wege ein Arbeiter das grösste Quantum an Thon oder Steinen fortbewegen kann.

Statistisches. Das Deutsche Reich fabrizirt in ca. 6000 Betrieben jährlich gegenwärtig 2,5 Milliarden Normal-Ziegel; die Produktion Englands wird auf 3 Milliarden, diejenige der Vereinigten Staaten von Nordamerika auf 7 Milliarden geschätzt. Berücksichtigt man, dass die deutschen und englischen Fabrikate etwa 3,5 kg schwer sind, dagegen die amerikanischen nur annähernd 2,5 kg wiegen, und dass das Normalformat in

Deutschland .	25 : 12 : 6,5 cm beträgt, also der Stein	1950	ccm	enthält
England ca. .	23,6 : 11,5 : 7,6 „ „ „ „ „	2062	„	„
Nordamerika . .	20 : 10 : 5 „ „ „ „ „	1000	„	„

so berechnet sich die jährliche Produktion 1) dem Gewichte nach (t = 1000 kg):

in Deutschland zu ca. . . . . 9 000 000 t
„ England „ . . . 10 500 000 „
„ Nordamerika „ . . . 17 000 000 „

2) dem Volumen nach:

in Deutschland zu . . . . 487 500 000 cbm
„ England „ . . . . 618 600 000 „
„ Nordamerika „ . . . . 700 000 000 „

Auf den Kopf der Bevölkerung kommen in Deutschland durchschnittlich jährlich annähernd 56, in England 90, in Nordamerika 130 Ziegel.

Das grösste Ziegelwerk Europas sind die früher Drasche'schen Ziegelwerke nächst Wien und Pest, woselbst mehr als 35 einzelne Ringöfen (Heusinger v. Waldegg, Die Ziegel- und Röhrenbrennerei **1892**. 606) mit 40 Feuern und einer Tagesproduktion von zusammen etwa 600 000 oder einer Jahresproduktion von etwa 200 000 000 Ziegeln im Betriebe sind. Deutschlands grösstes Werk wird zu Siegersdorf in Schlesien mit 7 Ringöfen betrieben.

Einfuhr von Thonwaaren in Deutschland in Tonnen à 1000 kg:

	1887	1888	1889	1890	1891
1. Für Mauersteine, Klinker, Dachziegel	112 720	176 577	190 903	152 337	106 275
2. „ feuerfeste Steine	28 118	42 375	52 256	51 525	41 917
3. „ gemeines glasirtes Töpfergeschirr, auch gemeine Oefen etc.	1 296	1 233	1 161	1 060	979
4. „ Schmelztiegel, Muffeln, Röhren, Platten, Kapseln	1 677	709	1 098	1 482	830
5. „ andere Thonwaaren ausser Porzellan	795	1 021	536	589	716
6. „ Porzellan und porzellanartige Waaren	477	526	203	225	191

Ausfuhr aus Deutschland:

	1887	1888	1889	1890	1891
1. Für Mauersteine, Klinker, Dachziegel	757 730	685 429	120 622	110 434	167 896
2. „ feuerfeste Steine	39 326	35 985	34 629	36 249	35 430
3. „ gemeines glasirtes Töpfergeschirr, auch gemeine Oefen etc.	10 627	9 699	7 507	8 078	8 699
4. „ Schmelztiegel, Muffeln, Röhren, Platten, Kapseln	6 674	5 574	4 393	4 279	4 218
5. „ andere Thonwaaren ausser Porzellan	16 933	17 377	6 824	6 589	6 466
6. „ Porzellan und porzellanartige Waaren	11 474	11 977	1 891	1 882	2 004

Hecht.

Asbest.

Geschichtliches. Der Asbest war schon den Alten bekannt und erhielt seinen Namen (Asbestos) wegen seiner Eigenschaft unverbrennlich zu sein; man stellte schon im Alterthume unverbrennliche Gewebe (asbestinum) aus seinen Fasern her und benutzte dieselben als Tafeltücher oder bei Leichenverbrennungen zur Reinhaltung der Asche. Nach Berichten des Pausanias war der Docht der goldenen Lampe der athenischen Minerva aus Asbest oder „karystischem Flachs“ gewoben.

Vorkommen. Der Asbest, seiner chemischen Zusammensetzung nach ein Magnesiumsilikat, in welchem die Magnesia durch mehr oder weniger Kalk ersetzt ist, steht zu den Hornblende-, Augit- und Glimmermineralien in enger Beziehung und findet sich häufig gemeinsam mit diesen Mineralien. Mineralogisch unterscheidet man Asbest oder Tremolith und Amiant oder Strahlstein (Bergflachs oder Federweiss). Grosse Ablagerungen finden sich in Steiermark, Tirol, Italien, Pyrenäen, Sibirien, Australien und besonders in Nordamerika.

Eigenschaften. Die Fasern des gemeinen Asbestes sind am wenigsten biegsam; sie sind von weisslich-grünlicher oder in Folge eines geringen Fe_2O_3-Gehaltes von gelblicher Farbe, unverbrennlich und an den Kanten durchscheinend. Am biegsamsten und für Gewebe daher am geeignetsten ist der Amiant.

Verwendung. Der Asbest wird in der Hauptsache zu Filzplatten, Papier, porösen Tampons, Seilen und unverbrennlichen Geweben verarbeitet. Die Asbestplatten dienen im Laboratorium vielfach an Stelle von Sandbädern. Das Asbestpapier kann mehrmals beschrieben und von den Schriftzügen gereinigt werden. Die Asbestseile werden zum Abdichten von Mannlöchern, Stopfbüchsen u. dergl. verwendet. Aus Asbestgewebe fertigt man unverbrennliche Handschuhe, Hüte, Lampendochte und in Como Spitzen an. Vielfach wird der Asbest auch mit Hanf zusammen verwoben und letzterer durch Ausbrennen entfernt, so dass nur das unverbrennliche Gewebe übrig bleibt.

Zur Herstellung formbarer Asbestmasse wird nach J. E. G. Meran (D.R.P. Nr. 63856) Asbest gepulvert und nach Zusatz von Wasser durch Umrühren ein gleichmässiges Gemisch dargestellt (W. J. **1892**. 1067). Dann wird unter Umrühren mehr Wasser zugesetzt, so dass ein Brei entsteht, den man durch Trocknen sich eindicken lässt, bis die Masse die gewünschte Formbarkeit besitzt. Sie dient zur Herstellung von Filtern, die eine Zeit lang getrocknet, schliesslich gebrannt werden. Asbestfilter stellt auch F. Breyer (D.R.P. Nr. 57962) und Garros her. Letzterer nennt die gebrannte, sehr langsam getrocknete Masse Asbestporzellan (C. r. **113**. 864; Ch. Z. 1892. **16**. 439; Ch. Z. Rep. 1892. **16**. 6, 139). Bei 1200° gebrannt, sind die von Garros hergestellten Filter porös und zu bakteriologischen Unter-

suchungen sehr geeignet, bei höherer T. verdichtet sich die Masse, wird durchscheinend und nimmt einen porzellanartigen Charakter an. Die poröse Masse enthält ausserordentlich kleine und zahlreiche Poren, welche im Gegensatze zu denen des gewöhnlichen Filtrirmaterials Mikroorganismen nicht bis zu einer gewissen Tiefe eindringen lassen. Nach Versuchen von Durand-Fardel und Bordas ist ein Wasser, welches in 1 ccm 1200 Bakterien enthält, nach der Filtration durch Asbestporzellan vollkommen sterilisirt; Cousin und Méran fanden, dass Weine, Essig, Säuren u. dergl. bei der Filtration durch Asbestporzellan in der chemischen Zusammensetzung nicht verändert werden, wonach dieses Filter auch zum Filtriren und Sterilisiren von Wein, Essig und Säuren dienen kann. Da der Widerstand des gewöhnlichen Porzellans 2,75mal grösser als der des Asbestporzellans (C. r. 1892. **114**. 700) gefunden wurde, werden aus demselben auch poröse Gefässe für Batterien angefertigt.

Mercier (Fr. Patent 219, 555) stellt aus Asbest und Kautschuk ein Produkt her, welches bei Accumulatoren, Isolatoren, Säurebehältern, elektrischen Elementen und Aehnlichem Verwendung findet, indem dem reinen Para-Kautschuk 10 bis 30% Asbest in Pulverform beigemischt und weiter für Weichgummi 5 bis 10% S, für Halbweichgummi 10 bis 20% und für Hartgummiwaaren 25 bis 60% S hinzugefügt werden.

R. Westphalen stellt Asbestplatten mit metallischen Ueberzügen her (D.R.P. Nr. 64324), indem er dieselben zunächst mit einem den elektrischen Strom leitenden Ueberzug, aus Graphit und einem Bindemittel bestehend, versieht, sie trocknet und den Graphitanstrich durch Pressen oder Poliren verdichtet. Um bei der folgenden Galvanisirung die Bildung des Metallniederschlages zu beschleunigen, wird gegen die Asbestplatte ein Metallgitter gepresst, das Ganze in das elektrolytische Bad gehängt und mit dem negativen Pol einer Batterie oder einer Dynamomaschine verbunden. Sobald sich auf der Asbestplatte genügend Metall abgeschieden hat, wird das Metallgitter entfernt und die Galvanisirung fortgesetzt.

Der in Europa verarbeitete Asbest soll zu neun Zehnteln in Mantern (Steiermark) gewonnen werden.

Hecht.

Graphit.

Geschichtliches. In älterer Zeit hielt man den Graphit für Pb-haltig, daher die Bezeichnung Reissblei, auch mit Molybdänglanz (Wasserblei) wurde er verwechselt. Scheele unterschied ihn 1799 von letzterem und sprach ihn als eine mineralische Kohle an. Später hielt man ihn für eine Verbindung von C mit Fe, weil er beim Verbrennen stets Fe_2O_3 hinterliess, bis Karsten nachwies, dass das Fe von ihm getrennt werden könne.

Vorkommen. Der Graphit bildet im Granit, Gneis, Thonschiefer Gänge und Lager von mehr oder weniger reiner Beschaffenheit, meist mit erdigen Beimengungen verunreinigt. R. Beck und W. Luzi (B. 1891. **24**. 1884; Ch. Z. Rep. 1891. **15**. 199) erbringen den Nachweis, dass der Graphit in Kontaktgesteinen auftritt und dass er darin unter Einwirkung der vom Eruptivgestein ausgehenden metamorphosirenden Agentien aus amorphen kohligen Substanzen entstanden ist. Dass in der Natur Graphit aus Kohlen bezw. kohligen Substanzen entstehen kann und thatsächlich entstanden ist, wird hierdurch gezeigt, ein Nachweis, der bislang fehlte, denn auch alle bekannten künstlichen Bildungsweisen von Graphit waren kaum dazu angethan, eine Erklärung für die Entstehung des natürlich vorkommenden Graphits zu liefern. Die bekanntesten Fundorte sind bei Passau in Baiern, in England (Borrowdale), ferner auf Ceylon, in Sibirien am Jenissei und in Nordamerika. Die englischen Gruben, welche früher während einer 1½monatlichen Abbauzeit 800000 Mk. Reingewinn brachten, sind nahezu erschöpft. Von grosser Bedeutung sind in den letzten Dezennien (Hofmann, Ber. über die Entwickelung der chemischen Industrie **1**. 250) die Ablagerungen in Kalifornien geworden, wo der Graphit in Gängen von 20 bis 30 Fuss Mächtigkeit von so ausserordentlicher Reinheit auftritt, dass er, in festen Blöcken gebrochen, ohne weitere Behandlung durch Waschen oder Schlämmen versandt wird. Im Jahre 1868 wurden monatlich 20000 Ctr. gewonnen, ohne dass der Bau in möglichst grosser Ausdehnung betrieben worden wäre. — Den österreichischen und baierischen Graphitbergbau bespricht Th. Andree (B. H. Z. **1890**. 270). Das Graphitlager in Passau wird seit Jahrhunderten ausgebeutet und das Material ist zur Tiegelfabrikation vornehmlich geeignet.

Künstlich bildet sich der Graphit beim starken Glühen des Diamants unter Luftabschluss; ferner beim langsamen Abkühlen von stark erh., mit C gesättigtem Roheisen (Hohofengraphit), theils fein vertheilt in Fe (graues Roheisen), häufig aber in deutlichen, glänzenden Krystallblättchen. Graues Roheisen mit HCl behandelt hinterlässt den Graphit in zarten Plättchen. Auch im Meteoreisen findet sich zuweilen Graphit. Endlich bildet er sich bei der Leuchtgasfabrikation (Retortengraphit), bei der Zersetzung von CN-Verbindungen, durch Zersetzung von CS_2 bei hoher T. und wenn man CCl_2 über geschmolzenes Gusseisen leitet.

Eigenschaften. Das SG. des reinen Graphits ist nach Fuchs 2,14, nach Anderen schwankt es zwischen 2,105 und 2,583, es ist also weit geringer als dasjenige des Diamants. Der Graphit ist ein guter Leiter der Elektricität, nach Holz (P. A. **151**. 76) wird er vom Magneten angezogen; er leitet die Wärme besser als Diamant. Die Graphite verhalten sich gegen HNO_3 verschieden, und Luzi (B. 1891. **24**. 4085; Ch. Z. Rep. 1891. **15**. 346; 1892. **16**. 10, 81) nennt die-

jenigen Vorkommnisse, welche, mit rauchender Salpetersäure befeuchtet, sich beim Erhitzen aufblähen und lange wurmartige Gebilde von metallischem Glanze bilden, Graphite, diejenigen, welche diese Reaktion nicht zeigen, Graphitite. Zu den ersteren gehört nach Luzi beispielsweise der Graphit von Ceylon, zu letzteren derjenige von Passau. Moissan, welcher dieses Verhalten gleichfalls studirte, schreibt das Aufblähen einer plötzlichen Gasentwickelung zu, die durch Zersetzung einer geringen Menge amorpher Kohle, welche wahrscheinlich zwischen den hexagonalen Blättern des Graphits komprimirt ist, entstanden sein könnte; oder es handelt sich (nach Berthelot) um pyrogene Zersetzung einer sehr geringen Menge Graphitoxyd, welches unter der Einwirkung der HNO_3 auf Kosten einer Spur amorphen Graphits, der mit dem kryst. Graphit gemischt ist, entstand (C. r. 1893. **116**. 608; Ch. Z. Rep. 1893. **17**. 105). Durch die Analyse liessen sich Unterschiede in der Zusammensetzung der von Luzi angenommenen Graphite und Graphitite nicht nachweisen (l. c.). Der blätterige Graphit von Passau und Ceylon ist dichter und schwerer verbrennbar als der amorphe, weichere böhmische und steierische Graphit; der natürliche Graphit enthält stets mehr oder weniger erdige Beimengungen, er hinterlässt zum Theil unter 5% oft auch mehr Asche, die im Wesentlichen aus SiO_2 und Fe_2O_3 besteht.

Die Zusammensetzung des natürlichen Graphits geht aus nachfolgenden Untersuchungen von Mène (C. r. **64**. 104) hervor:

Fundort	Borrowdale	Passau	Mugrau	Ceylon	Schwarzbach	Ural (Alibert)
Spec. Gew.	2,3455	2,3032	2,1197	2,3501	2,1759	2,1759
Flüchtige Bestandtheile	1,10	7,30	4,10	5,10	1,05	0,72
Kohlenstoff . . .	91,55	81,08	91.05	79,40	88,05	94,03
Asche	7,35	11,62	4,85	15,50	10,90	5,25
Die Asche enthält:						
SiO_2	0,525	0,537	0,618	—	0,620	0,642
Al_2O_3	0,283	0,356	0,285	—	0,285	0,247
Fe_2O_3	0,120	0,068	0,080	—	0,063	0,100
CaO, MgO . . .	0,060	0,017	0,007	—	0,015	0,008
Alkalien u. Verlust	0,012	0,022	0,010	—	0,017	0,003

Luzi (B. 1891. **24**. 4085) fand im Graphit von:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Ticonderoga . . .	99,87	0,11
Desgl. Kryst. . .	99,86	0,12
Ceylon	99,82	0,17
Passau	99,93	0,05
Sibirien	99,89	0,10

Roher Passauer Graphit enthält nach Th. Andree (l. c.) 53,8% Graphit, aufbereiteter 89,2%, besserer Abfall 36,8% und geringerer Abfall nur 22,3% Graphit.

Analytisches. Zur Werthbestimmung der Graphite ist in erster Linie die C-Bestimmung erforderlich. Im Fabrikbetriebe wird dieselbe meistens in der von Schwarz und Wittstein angegebenen Weise ausgeführt: 0,5 g Graphit werden mit der 25fachen Menge PbO (Glätte) innig gemischt und in einem Probirtiegel erh. Aus dem erhaltenen metallischen Pb wird der Gehalt an C berechnet; 34,5 g Pb entsprechen 1 g C. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass auch noch andere Substanzen als C, z. B. S-Metalle und Fe, auf die Glätte reduzirend einwirken können. Man hat daher verschiedene andere Methoden zur genauen Bestimmung des C vorgeschlagen, z. B. Ueberführung in CO_2, doch ist im Fabrikbetriebe, wo es auf eine möglichst einfache und schnelle Kontrole ankommt, wohl meistens die zuerst genannte Methode in Anwendung. Ausführliche Angaben über die Graphitanalyse und die Bestimmung der Verunreinigungen machte Jablin-Gonnet (J. Ph. Ch. 1891. **24**. 392; Ch. Z. Rep. 1891. **15**. 295).

Bevor der natürliche Graphit in der Technik Verwendung findet, wird er durch Schlämmen und auf chemischem Wege gereinigt. Die erdigen Bestandtheile bleiben beim Schlämmen zurück; die Reinigung auf chemischem Wege erfolgt durch Auskochen mit H_2SO_4 und HNO_3 zur Entfernung des Fe-Gehalts oder durch Erhitzen mit chlorsaurem Kali und verd. H_2SO_4 im Wasserbade, so lange sich noch Cl entwickelt. Der Graphit wird dann mit H_2O gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet, wobei sich unter Aufschwellen desselben H_2SO_4 entwickelt. Enthält der Graphit Kieselsäure, so wird er mit NaFl und H_2SO_4 behandelt.

Brockadon reinigt den fein zerriebenen Graphit durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und darauf folgendes Auswaschen zuerst mit H_2O, dann mit HCl und wieder mit H_2O (Fehling, Handwörterb. 1878. 3. 505). Das nach dem Trocknen erhaltene zarte Pulver wird angefeuchtet, in Formen gebracht, luftfrei gemacht, und unter hohem Druck zusammengepresst. Die Stücke haben das Ansehen, die Härte und Dichtigkeit des natürlichen Graphits; ihre Leitungsfähigkeit für Elektricität soll nach Mathiessen eine 18mal grössere sein als die des natürlichen Graphits.

Anwendung. Am bekanntesten ist die Verwendung des natürlichen gereinigten Graphits zu Bleistiften; derselbe wird auf Mühlen mit geschlämmtem Thon vermahlen und die plastische Masse in den erforderlichen Stärken aus stehenden eisernen Cylindern mit durchlochten Bodenplatten zu Fäden ausgepresst. Dieselben werden zerschnitten und erhärten beim Erhitzen unter Luftabschluss. Je nach der Menge des zugesetzten Thones und der Höhe der Glühhitze erhält man Stifte von verschieden hoher Härte. Die Bezeichnung „Bleistift“ stammt daher, dass ältere Maler sich der aus Italien bezogenen Stifte bedienten, welche nach Beckmann wirklich aus Pb bestanden. Im Mittelalter kannte man die heutigen Bleistifte noch nicht, wenn auch vielleicht der Graphit schon früher zum Schreiben benutzt wurde. Erst durch die Entdeckung des Borrowdale-Graphits (1664), welcher in dünne Blättchen zerschnitten und auf einer horizontalen Scheibe geglättet wurde, kam der Bleistift in seiner heutigen Gestalt auf; der Absatz war so stark, dass der englische Centner Graphit mit 3360 Mk. bezahlt wurde. Die englischen Bleistifte kamen um 1680 nach Deutschland; 1726 gab es in Stein bei Nürnberg schon Bleistiftmacher, und die junge Industrie erfreute sich des besonderen Schutzes der baierischen Regierung. Als Bindemittel nahm man früher Schwefel, Gummi, Harz oder dergl.; die Erfindung der Thonmischung machten gleichzeitig der französische Industrielle Conté und der Deutsche Hardtmuth in Wien 1795. Die Nürnberger Industrie, welche das alte Verfahren beibehielt, gerieth in Verfall, bis durch Kaspar Faber (Nürnberg) die deutsche Bleistiftindustrie den grössten Aufschwung (1760) erhielt, besonders nachdem sich Faber das vorzüglichste bislang bekannte Material (Alibertgraphit aus Sibirien) gesichert hatte. 1816 wurde von der baierischen Regierung in Oberzell bei Passau nach dem Conté'schen Verfahren eine neue Fabrik eingerichtet. Nürnberg hat ca. 26 Bleistiftfabriken aufzuweisen, welche mit etwa 5500 Arbeitern über 250 Millionen Bleifedern im Werthe von 8,5 Millionen Mk. erzeugen; nächstdem liefern Frankreich und Oesterreich die besten und meisten Fabrikate, während der Industrie Englands keine Bedeutung mehr beizumessen ist.

Der blätterige, schwer schmelzbare Graphit findet ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Graphittiegeln (schon 1599 von dem Italiener Ferranto Imperato erwähnt). Dieselben werden aus einem Gemenge von feuerfestem Thon und gereinigtem natürlichen Graphit hergestellt; am geeignetsten ist Ceylon-Graphit, auch derjenige von Passau wegen der blätterigen Struktur und grossen Dichtigkeit gegenüber den amorphen Graphitsorten.

Man nimmt auf 1 bis 3 Gewichtstheile Thon 1 Gewichtstheil Graphit (häufig unter Zusatz von Chamotte und Quarz, um das Springen der Tiegel zu vermeiden); Thon und Graphit werden trocken mit einander gemengt, dann mässig angefeuchtet, auf dem Thonschneider nochmals durchgearbeitet und dann vor dem

Verarbeiten eine Zeit lang in einem feuchten Keller gelagert. Die Masse wird entweder auf der Scheibe verarbeitet, mit Stössern in Formen gestampft oder gepresst. — Beim stärkeren Glühen verbrennt der Graphit an der Oberfläche der Tiegel, die dann oberflächlich gelbroth erscheinen, dieselben werden daher vor dem Gebrauch nur schwach gebrannt. Wegen seiner grossen Wärmeleitungsfähigkeit bewirkt der Graphit, dass die Tiegel T-Schwankungen gut widerstehen. Die Graphittiegel finden besonders zum Schmelzen von Metallen, Legirungen, Gussstahl u. dergl. Verwendung, da der in ihnen enthaltene C der Bildung von Metalloxyden entgegen wirkt. In Deutschland sind die Ipser oder Passauer Tiegel und diejenigen von Grossalmerode sehr gesucht. Anstatt Graphit verwendet man auch zuweilen Koks oder Kohlen, wenn sie in der Asche möglichst wenig Schmelzmittel enthalten.

Da der Graphit ein guter Elektricitätsleiter ist, werden durch Anreiben mit geschlämmtem Graphit nicht leitende Formen zur Herstellung von galvanischen Ueberzügen oder Abdrücken leitend gemacht; auch macht man die Oberfläche von Eisengeräthen durch Abreiben mit Graphit glänzend und schützt sie dadurch vor Rost. Mit Fett gemischt wird Graphit zum Ausstreichen von Kesseln benutzt, um das Ansetzen von Kesselstein zu verhindern. In der Pulverfabrikation dient Graphit zum Poliren des Pulvers; dasselbe zieht dadurch weniger leicht Feuchtigkeit an, wird aber in der Schnelligkeit des Abbrennens und daher in der Explosionskraft beeinträchtigt.

Statistisches. Im deutschen Zollgebiet betrug die Einfuhr (a) bezw. die Ausfuhr (b) von Graphit in Hektokilogramm nach: Ch. Z. 1890. **14**. 888; 1891. **15**. 188, 1092; 1892. **16**. 225, 781; 1893. **17**. 153, 820; 1894. **18**. 164, 865:

	a.	b.
1889	114 341	26 580
bezw. dem Werthe nach in 1000 Mark:		
1890	1 855	240
1891	1 812	379
1892	1 715	321
1893	1 913	300

Dabei stellte sich 1893 der Preis für 100 kg für die Einfuhr auf 14,93 Mk., für die Ausfuhr auf 12 Mk.

Hecht.

Carborundum.

Geschichtliches. Die Bemühungen Edison's und Anderer, C zum Krystallisiren zu bringen, führten 1892 zur Herstellung von Siliciumkohlenstoff SiC, Carborundum, durch E. G. Acheson. Den Namen Carborundum verdankt der Körper der ersten Methode seiner Darstellung, bei welcher man davon ausging, ein Gemisch von C und Thonerde durch einen elektrischen Strom zum Schmelzen zu bringen. Aus der Farbe der nach dem Abkühlen in der Schmelze vorgefundenen saphirblauen und rubinrothen Kryst., ihrer Härte und Form schloss man, ohne den Körper analysirt zu haben, auf eine Verbindung von Thonerde und C und benannte denselben durch Zusammenziehung von Carbon und Corundum Carborundum. Später erwies sich das Erzeugniss als eine Verbindung von C und Kieselsäure.

Darstellung. Das Carborundum SiC (Siliciumkarbid) entsteht nach O. Mühlhäuser (Z. angew. Ch. 1893. 16. 485) gemäss der Gleichung $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$. Die Herstellung des Carborundum (Acheson, D.R.P. Nr. 76629) zerfällt in Mischung der Rohstoffe, Schmelzprozess und Reinigung der Reaktionsmasse.

a) Mischung der Rohstoffe. Die zur Darstellung verwendeten Rohstoffe sind Kohle oder Koks, Sand und Salz in möglichst reinem Zustande; Rohstoffe von der Zusammensetzung:

	Koks	Sand	Salz
C	90,24	—	0,45
H_2O	0,28	0,01	—
SiO_2	5,53	99,55	—
P_2O_5	0,05	—	—
SO_3	—	—	0,54
Cl	0,01	—	—
Fe_2O_3	2,22	0,29 (mit Al_2O_3)	—
Al_2O_3	1,69		—
CaO	0,18	0,07	0,47
MgO	0,06	0,02	—
K_2O, Na_2O	0,02	—	—
NaCl	—	—	98,54

sind brauchbar; man mischt 100 Thle. Koks mit 100 Thln. Sand und etwas Salz, letzteres wirkt mechanisch. E. G. Acheson (Oest. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1894. **42.** 115) gibt ein Mischungsverhältniss von 40% Kohle, 40% Sand und 20% Kochsalz an, auch hat derselbe anstatt Sand mehrfach kieselsaure Thonerde verwendet.

b) Schmelzprozess. Die Erhitzung der Mischung wird in einem aus feuerfestem Material hergestellten trogförmigen Ofen, an dessen Schmalseiten die Elektroden hineinragen, vorgenommen. Man legt die Rohstoffmischung gleichmässig um einen die Elektroden verbindenden Kohlenkern herum und lässt den Strom durch den Kohlenwiderstand gehen: die elektrische Energie wird in Wärmeenergie umgewandelt. Die Reaktion vollzieht sich während mehrerer Stunden: Gase entweichen und neben etwas Graphit und amorphem Siliciumkarbid entsteht krystallisirtes oder Carborundum SiC.

c) Reinigung der Reaktionsmasse. Nach Erkalten der cementartig verdichteten Masse wird dieselbe mechanisch in die einzelnen Bestandtheile: den aus unendlich vielen grünglänzenden Kryst. bestehenden Carborundumcylinder, amorphes SiC und unangegriffenes Ausgangsmaterial zerlegt. Die Krystallbrocken werden zerstossen und zur Entfernung von Fe und Al mit HCl, dann mit Natronlauge, schliesslich mit H_2O ausgewaschen, bei Rothglühhitze ausgeglüht und mit Flusssäure behandelt. Das so erzielte Erzeugniss enthält nur noch Spuren von Verunreinigungen und zeigt folgende Zusammensetzung:

Si	69,00%
C	30,20
Al_2O_3 und Fe_2O_3	0,49
CaO	0,15.

Eigenschaften. Eine Stunde lang im O-Strom Rothglühhitze ausgesetzt, zeigten die Carborundumkryst. eine Gewichtsabnahme von 0,41%; nach achttägiger Behandlung mit Flusssäure enthielten sie nur noch 1,56% SiO_2. Durch Schmelzen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien wird Carborundum zerlegt. Der Härtegrad der Carborundumkrystalle ist ausserordentlich gross, und wird, zwischen dem von Saphir und Diamant liegend, auf 9½ angegeben. Man kann mit den Krystallen in Stahl und Korund Löcher schneiden, wobei der „Temper“ des Stahles nicht zerstört wird.

Verarbeitung. Das gereinigte Material wird gepulvert und durch Schlämmen in verschieden feine Pulversorten getrennt, die nach dem Eintrocknen in den Handel kommen oder direkt zu Schleifrädern und Schleifsteinen verarbeitet werden. Zur Herstellung von Schleifrädern u. dergl. wird es mit einem beim Brennen sinternden Bindemittel versetzt und auf hydraulischen Pressen in die gewünschte Form gebracht, dann in Thonkapseln bis zur Erweichung des Bindemittels in Flammöfen gebrannt. Die erkalteten Gegenstände zeigen eine grüne Farbe, sie sind ausserordentlich hart und leisten, mit Korundrädern verglichen, in der Zeiteinheit die 3—4fache Arbeit. Für das Schleifen von Präzisionsarbeiten ist ihre Verwendung von unschätzbarem Vortheil, weil sie eine sehr geringe Abnutzung zeigen.

Wirthschaftliches. Zur Zeit wird noch mit erheblichem Verlust an Sand, Kohle und Salz gearbeitet (Acheson l. c.). Ein Pfund Carborundum er-

fordert 4 Pfund eines Gemisches von: 1,82 Pfund Sand, 1,46 Pfund Koks und 0,72 Pfund Salz. Die Produktionsöfen der „Carborundum Company Monongahela, Pa.“ liefern in 24 Stunden 100 Pfund Carborundum; die Oefen werden mit Kohle und Oel vorgeheizt und nach jedem einzelnen Gebrauch abgebrochen, da die Erfahrung gelehrt hat, dass eine wiederholte Anwendung derselben Ofenwände das Ausbringen erheblich reduzirt. 7 bis 8 Stunden sind erforderlich, um einen Theil der Charge in 25 Pfund Carborundum überzuführen und 4 Oefen können in 24 Stunden bedient werden, was einem Gesammtgewinn von 100 Pfund entspricht. Der Preis der Carborundumschleifräder stellt sich zur Zeit bei grösseren Dimensionen 4mal, bei kleineren 5mal so hoch als der der besten Naxosschmirgelräder.

Hecht.

Synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten Zeitschriften der chemischen Technologie.

Bearbeitet von

Dr. Rudolf Kaiser.

I. Zeitschriften Deutschlands und Oesterreichs.

1. Annalen der Chemie und Pharmacie (Liebig).
2. „ „ „ „ „ „ Supplementbände.
3. „ für Gewerbe und Bauwesen (Glaser).
4. „ der Landwirthschaft. a) Jahrgang. b) Band.
5. „ der Oenologie.
6. „ der Physik und Chemie (Poggendorff).
7. „ „ „ „ „ (Wiedemann).
8. „ „ „ „ „ Beiblätter.
9. Apotheker-Zeitung. Leipzig.
10. „ , Süddeutsche. (Früher: Pharmac. Wochenblatt.) Stuttgart.
11. Arbeiten aus dem Kais. Gesundheits-Amt.
12. Archiv für Hygiene.
13. „ der Pharmacie (des Apothekervereins). a) Ganze Folge. b) Zweite Reihe. c) Dritte Reihe.
14. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
15. Brauer- und Hopfenzeitung, Allgemeine. (Später: Allgemeine Hopfenzeitung.)
16. Brauerzeitung, Norddeutsche. (Deutsche Brauindustrie.)
17. Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
18. Centralanzeiger, Chemisch-technischer.
19. Centralblatt für Agrikulturchemie (Biedermann).
20. „ , Chemisches.
21. „ für Papierfabrikation.
22. Centralhalle, Pharmaceutische.
23. Chemiker und Drogist.
24. Chemiker-Zeitung.
25. Chemiker- und Techniker-Zeitung, Allgemeine österreichische.
26. Chemikerzeitung, Deutsche.
27. Gerber. Wien.
28. Gesundheitsingenieur. München.
29. Hopfenkurier. Nürnberg.
30. Jahrbücher, Landwirthschaftliche.
31. Jahrbuch für praktische Pharmacie. (Seit 1854: Neues Jahrbuch . . .)
32. Jahresbericht der chemischen Technologie (Wagner).
33. „ der Thierchemie.

34. Industrie, Die Deutsche.
35. Industrieblätter. Berlin.
36. Industrie- und Gewerbeblatt, Bayerisches. (Bis 1868: Kunst- und Gewerbeblatt.)
37. Industrie-Zeitung, Deutsche (früher: Sächsische).
38. Journal für praktische Chemie.
39. „ „ Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.
40. „ „ öffentliche Gesundheitspflege. Wien.
41. „ „ Landwirthschaft.
42. „ , Polytechnisches (Dingler).
43. Milchzeitung. Bremen.
44. Mittheilungen des K. K. technolog. Gewerbemuseums. Section f. chem. Gewerbe. (Seit 1887: Neue Folge.)
45. Mittheilungen der Kgl. technischen Versuchs-Anstalten.
46. Monatshefte für Chemie.
47. Notizblatt, Polytechnisches.
48. Papierzeitung. Berlin.
49. Post, Pharmaceutische.
50. Repertorium für Pharmacie. (Seit 1852: Neues Repertorium . . .)
51. Stahl und Eisen.
52. Thonindustrie-Zeitung.
53. Verhandlungen des Vereins z. Beförderung d. Gewerbfleisses.
54. Versuchsstationen, Die landwirthschaftlichen.
55. Vierteljahrsschrift über die Fortschr. auf dem Geb. der Chemie der Nahrungs- u. Genussmittel.
56. Vierteljahrsschrift, Deutsche, für öffentliche Gesundheitspflege.
57. Weinzeitung, Deutsche.
58. Wochenschrift für Brauerei.
59. „ , Schweizerische, für Pharmacie. (Bis 1862: Schweiz. Zeitschrift . . .)
60. Zeitschrift des allg. österreichischen Apothekervereins.
61. „ , Oesterreichische, für Berg- und Hüttenwesen.
62. „ für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen des Preuss. Staates.
63. „ für Chemie (Hübner).
64. „ für analytische Chemie (Fresenius).
65. „ für angewandte Chemie.
66. „ für die chemische Industrie.
67. „ für Nahrungsmittel-Untersuchung und Hygiene.
68. „ , Neue, für Rübenzucker-Industrie (Scheibler).
69. „ für Spiritusindustrie.
70. „ des Vereins für Rübenzuckerindustrie. a) Ganze Folge. b) Neue Folge.
71. „ für Zuckerindustrie (seit 1877: in Böhmen). Prag.
72. „ , Oesterr.-ungarische, für Zuckerindustrie und Landwirthschaft.
73. Zeitung, Berg- und hüttenmännische. a) Ganze Folge. b) Zweite Folge.
74. „ , Pharmaceutische.
75. Zuckerindustrie, Die deutsche.

II. Zeitschriften Frankreichs.

76. Annales de Chimie et de Physique.
77. „ d'Hygiène.
78. „ des Mines.
79. Bulletin de la Société Chimique de Paris.
80. „ „ „ „ Industrielle de Rouen.
81. Comptes rendus de l'Académie des sciences. Paris.
82. Institut. Sciences mathématiques etc.
83. Journal de Pharmacie et de Chimie.
84. Moniteur scientifique (du Chimiste).

III. Zeitschriften Englands.

85. Gazette, The Chemical.
86. Journal, The Brewers'.

87. Journal of the Chemical Society of London. (Bis 1862: Quarterly Journal . . .)
    a) Ganze Serie. b) II. Serie.
88. „ of the Society of Chemical Industry.
89. „ , Pharmaceutical, and Transactions.
90. „ , Quarterly, of Science.
91. Iron. London.
92. Magazine, Philosophical.
93. News, Chemical. London.
94. Proceedings of the Royal Society of London.
95. Transactions „ „ „ „ „ „

IV. Zeitschriften Amerikas.

96. American, The Scientific.
97. Apothekerzeitung, Deutsch-Amerikanische.
98. Chemist, The American.
99. Journal, American Chemical
100. „ , American, of Pharmacy.
101. „ , American, of Science (Silliman).
102. „ , Engineering and Mining.
103. „ of analytical (and applied) Chemistry. Easton.
104. „ of the American Chemical Society.
105. Press, Mining and scientific. San Francisco.
106. Rundschau, Pharmaceutische. New-York.

V. Zeitschriften verschiedener Länder.

107. Annaler, Jern-Kontorets. Stockholm.
108. Archives Néerlandaises. Harlem.
109. „ des Sciences physiques et naturelles. (Bibliothèque universelle.) Genève.
110. Bulletin de l'Acad. de St.-Pétersbourg. (Bis 1842: Bulletin scientifique; bis 1859: Bulletin de la classe physico-mathématique.)
111. Gazzetta chimica Italiana.
112. Journal der russischen chemischen Gesellschaft.
113. Mémoires de l'Acad. de St.-Pétersbourg. Sciences naturelles.
114. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
115. Zeitschrift, Pharmaceutische, für Russland. St.-Petersburg.

I. Zeitschriften Deutschlands und Oesterreichs.

	1.	2.	3.	4.		5.	6.	7.	8.	9.	10.
1840	33—36	—	—	a	b	—	49—51	—	—	—	—
1	37—40	—	—	—	—	—	52—54	—	—	—	—
2	41—44	—	—	—	—	—	55—57	—	—	—	—
3	45—48	—	—	1	1. 2	—	58—60	—	—	—	—
4	49—52	—	—	2	3. 4	—	61—63	—	—	—	—
5	53—56	—	—	3	5. 6	—	64—66	—	—	—	—
6	57—60	—	—	4	7. 8	—	67—69	—	—	—	—
7	61—64	—	—	5	9. 10	—	70—72	—	—	—	—
8	65—68	—	—	6	11. 12	—	73—75	—	—	—	—
9	69—72	—	—	7	13. 14	—	76—78	—	—	—	—
1850	73—76	—	—	8	15. 16	—	79—81	—	—	—	—
1	77—80	—	—	9	17. 18	—	82—84	—	—	—	—
2	81—84	—	—	10	19. 20	—	85—87	—	—	—	—
3	85—88	—	—	11	21. 22	—	88—90	—	—	—	—
4	89—92	—	—	12	23. 24	—	91—93	—	—	—	—
5	93—96	—	—	13	25. 26	—	94—96	—	—	—	—
6	97—100	—	—	14	27. 28	—	97—99	—	—	—	—
7	101—104	—	—	15	29. 30	—	100—102	—	—	—	—
8	105—108	—	—	16	31. 32	—	103—105	—	—	—	—
9	109—112	—	—	17	33. 34	—	106—108	—	—	—	—
1860	113—116	—	—	18	35. 36	—	109—111	—	—	—	—
1	117—120	1	—	19	37. 38	—	112—114	—	—	—	1
2	121—124	—	—	20	39. 40	—	115—117	—	—	—	2
3	125—128	2	—	21	41. 42	—	118—120	—	—	—	3
4	129—132	3	—	22	43. 44	—	121—123	—	—	—	4
5	133—136	4	—	23	45. 46		124—126	—	—	—	5
6	137—140	—	—	24	47. 48	—	127—129	—	—	—	6
7	141—144	5	—	25	49. 50	—	130—132	—	—	—	7
8	145—148	6	—	26	51. 52	—	133—135	—	—	—	8
9	149—152	—	—	27	53. 54	—	136—138	—	—	—	9
1870	153—156	—	—	28	55. 56	1	139—141	—	—	—	10
1	157—160	7	—	29	57. 58	—	142—144	—	—	—	11
2	161—164	8	—	30	59	2	145—147	—	—	—	12
3	165—170	—	—	31	60	3	148—150	—	—	—	13
4	171—174	—	—	—	—	4	151—153	—	—	—	14
5	175—179	—	—	—	—	—	154—156	—	—	—	15
6	180—184	—	—	—	—	5	157—159	—	—	—	16
7	185—190	—	1	—	—	6	160	1. 2	1	—	17
8	191—194	—	2. 3	—	—	7	—	3—5	2	—	18
9	195—199	—	4—6	—	—	—		6—8	3	—	19
1880	200—205	—	7	—		8	—	9—11	4	—	20
1	206—210	—	8. 9	—	—	—	—	12—14	5	—	21
2	211—215	—	10. 11	—	—	—	—	15—17	6	—	22
3	216—222	—	12. 13	—	—	9	—	18—20	7	—	23
4	223—226	—	14. 15	—	—	—	—	21—23	8	—	24
5	227—232	—	16. 17	—	—	—	—	24—26	9	—	25
6	233—236	—	18. 19	—	—	—	—	27—29	10	1	26
7	237—242	—	20. 21	—	—	—	—	30—32	11	2	27
8	243—248	—	22. 23	—	—	—	—	33—35	12	3	28
9	249—255	—	24. 25	—	—	—	—	36—38	13	4	29
1890	256—260	—	26. 27	—	—	—	—	39—41	14	5	30
	1.	2.	3.	4.		5.	6.	7.	8.	9.	10.

I. Zeitschriften Deutschlands und Oesterreichs.

	11.	12.	13a.	13b.	13c.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
1840	—	—	71—74	21—24	—	—	—	—	13	—	—	11
1	—	—	75—78	25—28	—	—	—	—	14. 15	—	—	12
2	—	—	79—82	29—32	—	—	—	—	16	—	—	13
3	—	—	83—86	33—36	—	—	—	—	17	—	—	14
4	—	—	87—90	37—40	—	—	—	—	18	—	—	15
5	—	—	91—94	41—44	—	—	—	—	19	—	—	16
6	—	—	95—98	45—48	—	—	—	—	—	—	—	17
7	—	—	99—102	49—52	—	—	—	—	20	—	—	18
8	—	—	103—106	53—56	—	—	—	—	21	—	—	19
9	—	—	107—110	57—60	—	—	—	—	22	—	—	20
1850	—	—	111—114	61—64	—	—	—	—	23	—	—	21
1	—	—	115—118	65—68	—	—	—	—	—	—	—	22
2	—	—	119—122	69—72	—	—	—	—	24	—	—	23
3	—	—	123—126	73—76	—	—	—	—	25	—	—	24
4	—	—	127—130	77—80	—	—	—	—	26	—	—	25
5	—	—	131—134	81—84	—	—	—	—	27	—	—	26
6	—	—	135—138	85—88	—	—	—	—	—	—	—	II. 1
7	—	—	139—142	89—92	—	—	—	—	28	—	—	2
8	—	—	143—146	93—96	—	—	—	—	29	—	—	3
9	—	—	147—150	97—100	—	—	—	—	—	—	—	4
1860	—	—	151—154	101—104	—	—	—	—	30	—	—	5
1	—	—	155—158	105—108	—	—	1	—	31	—	—	6
2	—	—	159—162	109—112	—	—	2	—	32	—	—	7
3	—	—	163—166	113—116	—	—	3	—	33	—	—	8
4	—	—	167—170	117—120	—	—	4	—	34	—	—	9
5	—	—	171—174	121—124	—	—	5	—	35	—	—	10
6	—	—	175—178	125—128	—	—	6	—	36	—	—	11
7	—	—	179—182	129—132	—	—	7	—	37	—	—	12
8	—	—	183—186	133—136	—	1	8	—	38	—	—	13
9	—	—	187—190	137—140	—	2	9	—	39	—	—	14
1870	—	—	191—194	141—144	—	3	10	—	40	—	—	III. 1
1	—	—	195—198	145—148	—	4	11	—	41	—	—	2
2	—	—	199—201	149—151	1	5	12	—	42	—	1	3
3	—	—	202. 203	152. 153	2. 3	6	13	—	43	—	2	4
4	—	—	204. 205	—	4. 5	7	14	—	44	—	3	5
5	—	—	206. 207	—	6. 7	8	15	—	45	—	4	6
6	—	—	208. 209	—	8. 9	9	16	1	46	—	5	7
7	—	—	210. 211	—	10. 11	10	17	2	47	—	6	8
8	—	—	212. 213	—	12. 13	11	18	3	48	—	7	9
9	—	—	214. 215		14. 15	12	19	4	49	—	8	10
1880	—	—	216. 217	—	16. 17	13	20	5	50	—	9	11
1	—	—	218. 219	—	18. 19	14	21	6	51	—	10	12
2	—	—	220	—	20	15	22	7	52	—	11	13
3	—	1	221	—	21	16	23	8	53	1	12	14
4	—	2	222	—	22	17	24	9	54	2	13	15
5	—	3	223	—	23	18	25	10	55	3	14	16
6	1	4. 5	224	—	24	19	26	11	56	4	15	17
7	2. 3	6. 7	225	—	25	20	27	12	57	5	16	18
8	4	8	226	—	26	21	28	13	58	6	17	19
9	5	9	227	—	27	22	29	14	59	7	18	IV. 1
1890	6	10. 11	228	—	28	23	30	15	60	8	19	2
	11.	12.	13a.	13b.	13c.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.

I. Zeitschriften Deutschlands und Oesterreichs.

	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.		33.	34.	35.
1840	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—	—		—	4	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5		—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6. 7	—	—	—	—	—
4	—	—	—		—	—		—	—	—	8. 9	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10. 11	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12. 13	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14. 15		—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16. 17	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—		—	—	—	—	—	18. 19	—	—	—	—	—
1850	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20. 21	—	—	—	—	—
1	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22. 23	—		—	—	—
2	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24. 25	—	—	—	—	—
3	4	—	—	—	—	—	—		—	—	26. 27	—	—		—	—
4	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1. 2	—	—	—	—	—
5	6	—	—	—	—	—	—		—	—	3. 4	1	—	—	—	—
6	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5. 6	2	—	—	—	—
7	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7. 8	3	—	—	—	—
8	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9. 10	4	—	—		—
9	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11. 12	5	—	—	—	—
1860	11	1	—	—	—	—	—	—	—	—	13. 14	6	—	—	—	—
1	12	2	—	—	—	—	—	—	—	—	15. 16	7	—	—	—	—
2	13	3	—	—	—	—		—	—	—	17. 18	8	—	—		—
3	14	4	—	—	—	—	—			—	19. 20	9	—	—	—	—
4	15	5	—	—	—	—	—	—	—	—	21. 22	10	—	—	—	1
5	16	6	—	—	—	—	—	—	—	—	23. 24	11	—	—	—	2
6	17	7	—	—	—	—	—	—	—	—	25. 26	12	—	—	—	3
7	18	8	—	—	—	—	—	—	—	—	27. 28	13	—	—	—	4
8	19	9	—	—	—	—	—	—	—	—	29. 30	14	—	—	—	5
9	20	10	—	—	—	—	—	—	—	—	31. 32	15	—	—		6
1870	21	11	—	—	—	—	—	—	—	—	33. 34	16	II.1	—	—	7
1	22	12	—	—	—	—	—	—	—	—	35. 36	17	2	—	—	8
2	23	13	—	—	—	—	—	—	—	1	37. 38	18	3	—	—	9
3	24	14	—	—	—	—	—	—	—	2	39. 40	19	4	1		10
4	25	15	—	—	—	—	—	—	—	3	41. 42	20	5	2. 3	—	11
5	26	16	—	—	—	—	1	—	—	4	—	21	6	4	—	12
6	27	17	—	—	—	—	2	—	—	5	—	22	7	5	—	13
7	28	18	—	1	—	—	3	—	—	6	—	23	8	6	—	14
8	29	19	—	2	—	—	4	1	—	7	—	24	9	7	1	15
9	30	20	—	3	—	—	5	2	—	8	—	25	10	8	2	16
1880	31	—	—	4	—	—	6	3	—	9	—	26	11	9	3	17
1	32	—	—	5	—	—	7	4	—	10	—	27	12	10	4	18
2	33	—	—	6	—	—	8	5	1	11	—	28	13	11	5	19
3	34	—	—	7	1	—	9	6	2	12	—	29	14	12	6	20
4	35	—	—	8	2	—	10	7	3	13	—	30	15	13	7	21
5	36	—	1	9	3	—	11	8	4	14	—	31	16	14	8	22
6	37	—	2	10	4	1	12	9	5	15	—	32	17	15	9	23
7	38	—	3	11	5	2	13	10	6	16	—	33	18	16	10	24
8	39	—	4	12	6	3	14	11	7	17		34	19	17	11	25
9	40	—	5	13	7	4	15	12	8	18	—	35	20	18	12	26
1890	41	—	6	14	8	5	16	13	9	19	—	36	21	19	13	27
	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.		33.	34.	35.

I. Zeitschriften Deutschlands und Oesterreichs.

	36.	37.	38.	39.	40.	41.	42.	43.	44.	45.	46.	47.	48.	49.	50.
1840	26	—	19—21	—	—	—	75—78	—	—	—		—	—	—	69—72
1	27	—	22—24	—	—	—	79—82	—	—	—	—	—	—	—	73. 74
2	28	—	25—27	—	—	—	83—86	—	—		—	—	—	—	75—78
3	29	—	28—30	—	—	—	87—90	—		—	—	—	—	—	79—82
4	30	—	31—33	—	—		91—94	—		—	—	—	—	—	83—86
5	31	—	34—36	—	—	—	95—98	—	—	—	—	—	—	—	87—90
6	32	—	37—39	—	—		99—102	—	—	—	—	1	—	—	91—94
7	33	—	40—42	—	—	—	103—106	—	—	—	—	2	—	—	95—98
8	34	—	43—45	—	—		107—110	—	—	—	—	3	—	—	98—101
9	35	—	46—48		—	—	111—114	—	—	—	—	4	—	—	102. 103
1850	36	—	49—51	—	—	—	115—118	—	—		—	5	—	—	104—106
1	37	—	52—54	—	—	—	119—122	—	—	—	—	6	—	—	107—110
2	38	—	55—57	—	—	—	123—126	—	—	—	—	7	—	—	II. 1
3	39	—	58—60	—		1	127—130	—	—	—	—	8	—	—	2
4	40	—	61—63	—	—	2	131—134	—	—	—	—	9	—	—	3
5	41	—	64—66	—	—	3	135—138	—	—	—	—	10	—	—	4
6	42	—	67—69	—	—	4	139—142	—	—		—	11	—	—	5
7	43	—	70—72	—	—	5	143—146	—	—	—	—	12	—	—	6
8	44	—	73—75	1	—	6	147—150	—	—	—	—	13	—	—	7
9	45	—	76—78	2	—	7	151—154	—	—		—	14	—	—	8
1860	46	1	79—81	3	—	8	155—158	—	—		—	15	—	—	9
1	47	2	82—84	4	—	9	159—162		—	—	—	16	—	—	10
2	48	3	85—87	5	—	10	163—166	—	—	—	—	17	—	—	11
3	49	4	88—90	6	—	11	167—170	—	—	—	—	18	—	—	12
4	50	5	91—93	7	—	12	171—174	—	—	—	—	19	—	—	13
5	51	6	94—96	8	—	13	175—178	—	—	—	—	20	—		14
6	52	7	97—99	9	—	14	179—182	—	—	—	—	21	—	—	15
7	53	8	100—102	10		15	183—186	—	—	—	—	22	—	—	16
8	54	9	103—105	11	—	16	187—190	—	—	—	—	23	—	1	17
9	1	10	106—108	12	—	17	191—194	—	—	—	—	24	—	2	18
1870	2	11	109. 110	13	—	18	195—198	—		—	—	25	—	3	19
1	3	12	111. 112	14	—	19	199—202	—	—	—	—	26	—	4	20
2	4	13	113. 114	15	—	20	203—206	1	—	—	—	27	—	5	21
3	5	14	115. 116	16	—	21	207—210	2	—	—	—	28	—	6	22
4	6	15	117. 118	17	—	22	211—214	3		—	—	29	—	7	23
5	7	16	119. 120	18	—	23	215—218	4	—	—	—	30	—	8	24
6	8	17	121. 122	19	—	24	219—222	5	—	—	—	31	1	9	25
7	9	18	123. 124	20	1	25	223—226	6	—	—	—	32	2	10	—
8	10	19	125. 126	21	2	26	227—230	7	—	—	—	33	3	11	
9	11	20	127. 128	22	3	27	231—234	8	—	—	—	34	4	12	—
1880	12	21	129. 130	23	4	28	235—238	9	—	—	1	35	5	13	—
1	13	22	131. 132	24	5	29	239—242	10	—	—	2	36	6	14	—
2	14	23	133. 134	25	6	30	243—246	11	—	—	3	37	7	15	—
3	15	24	135. 136	26	7	31	247—250	12	—	1	4	38	8	16	—
4	16	25	137. 138	27	8	32	251—254	13	1	2	5	39	9	17	—
5	17	26	139. 140	28	—	33	255—258	14	2	3	6	40	10	18	—
6	18	27	141. 142	29	—	34	259—262	15	3	4	7	41	11	19	—
7	19	28	143. 144	30	—	35	263—266	16	1	5	8	42	12	20	—
8	20	29	145. 146	31	—	36	267—270	17	2	6	9	43	13	21	—
9	21	30	147. 148	32	—	37	271—274	18	3	7	10	44	14	22	—
1890	22	—	149. 150	33	—	38	275—278	19	4	8	11	45	15	23	—
	36.	37.	38.	39.	40.	41.	42.	43.	44.	45.	46.	47.	48.	49.	50.

I. Zeitschriften Deutschlands und Oesterreichs.

	51.	52.	53.	54.	55.	56.	57.	58.	59.	60.	61.	62.	63.
1840	—	—	19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3		—	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	27	—	—	—	—	—	—	—		—	—
9	—	—	28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1850	—	—	29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	32	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
4	—	—	33	—	—	—	—	—	—	—	2	1	—
5	—	—	34		—	—	—	—	—	—	3	2	—
6	—	—	35	—	—	—	—	—	1	—	4	3	—
7	—	—	36	—	—		—	—	2	—	5	4	—
8	—	—	37	—	—	—	—	—	3	—	6	5. 6	—
9	—	—	38	1	—	—	—	—	4	—	7	7	—
1860	—	—	39	2	—		—	—	5	—	8	8	—
1	—		40	3	—	—	—	—	6	—	9	9	—
2	—	—	41	4	—	—	—	—	7	—	10	10	—
3	—	—	42	5	—	—	—	—	1	1	11	11	—
4	—	—	43	6		—	1	—	2	2	12	12	—
5	—	—	44	7	—	—	2	—	3	3	13	13	1
6	—	—	45	8	—		3	—	4	4	14	14	2
7	—	—	46	9	—	—	4	—	5	5	15	15	3
8		—	47	10	—	—	5	—	6	6	16	16	4
9	—	—	48	11	—	1	6	—	7	7	17	17	5
1870	—	—	49	12. 13	—	2	7	—	8	8	18	18	6
1		—	50	14	—	3	8	—	9	9	19	19	7
2	—	—	51	15	—	4	9	—	10	10	20	20	—
3	—	—	52	16	—	5	10	—	11	11	21	21	—
4	—	—	53	17	—	6	11	—	12	12	22	22	—
5	—	—	54	18	—	7	12	—	13	13	23	23	—
6	—	—	55	19	—	8	13	—	14	14	24	24	—
7	—	1	56	20—22	—	9	14	—	15	15	25	25	—
8	—	2	57	23	—	10	15	—	16	16	26	26	—
9	—	3	58	24	—	11	16	—	17	17	27	27	—
1880	—	4	59	25	—	12	17	—	18	18	28	28	—
1	1	5	60	26	—	13	18	—	19	19	29	29	—
2	2	6	61	27	—	14	19	—	20	20	30	30	—
3	3	7	62	28. 29	—	15	20	—	21	21	31	31	—
4	4	8	63	30	—	16	21	1	22	22	32	32	—
5	5	9	64	31	—	17	22	2	23	23	33	33	—
6	6	10	65	32. 33	—	18	23	3	24	24	34	34	—
7	7	11	66	34	1	19	24	4	25	25	35	35	—
8	8	12	67	35	2	20	25	5	26	26	36	36	—
9	9	13	68	36	3	21	26	6	27	27	37	37	—
1890	10	14	69	37. 38	4	22	27	7	28	28	38	38	—
	51.	52.	53.	54.	55.	56.	57.	58.	59.	60.	61.	62.	63.

I. Zeitschriften Deutschlands und Oesterreichs.

	64.	65.	66.	67.	68.	69.	70.		71.	72.	73.		74.	75.
1840	—	—	—	—	—	—	a	b	—	—	a	b	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	1	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	2	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	3	—	—
1850	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	4	—	—
1	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	10	5	—	—
2	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	11	6	—	—
3	—	—	—	—	—	—	3		—	—	12	7	—	—
4	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	13	8	—	—
5	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	14	9	—	—
6	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	15	10	1	—
7	—	—	—	—	—	—	7	—	—	—	16	11	2	—
8	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—	17	12	3	—
9	—	—	—	—	—	—	9	—	—	—	18	13	4	—
1860	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	19	14	5	—
1	—	—	—	—	—	—	11	—	—	—	20	15	6	—
2	1	—	—	—		—	12	—	—	—	21	16	7	—
3	2	—	—	—	—	—	13	—	—	1	22	17	8	—
4	3	—	—	—	—	—	14	1	—	2	23	18	9	—
5	4	—	—	—	—	—	15	2	—	3	24	19	10	—
6	5	—	—	—	—	—	16	3	—	4	25	20	11	—
7	6	—	—	—	—	—	17	4	—	5	26	21	12	—
8	7	—	—	—		—	18	5	—	6	27	22	13	—
9	8	—	—	—	—	—	19	6	—	7	28	23	14	—
1870	9	—	—	—	—	—	20	7	—	8	29	24	15	—
1	10	—	—	—	—	—	21	8	—	9	30	25	16	—
2	11	—	—	—	—	—	22	9	1	10	31	26	17	—
3	12	—	—	—	—	—	23	10	2	11	32	27	18	—
4	13	—	—	—	—	—	24	11	3	12	33	28	19	—
5	14	—	—	—	—	—	25	12	—	13	34	29	20	—
6	15	—	—	—	—	—	26	13	—	14	35	30	21	1
7	16	—	—	—	—	—	27	14	1	15	36	31	22	2
8	17	—	—	—	1	1	28	15	2	16	37	32	23	3
9	18	—	—	—	2. 3	2	29	16	3	17	38	33	24	4
1880	19	—	—	—	4. 5	3	30	17	4	18	39	34	25	5
1	20	—	—	—	6. 7	4	31	18	5	19	40	35	26	6
2	21	—	—	—	8. 9	5	32	19	6	20	41	36	27	7
3	22	—	—	—	10. 11	6	33	20	7	21	42	37	28	8
4	23	—	—	—	12. 13	7	34	21	8	22	43	38	29	9
5	24	—	—	—	14. 15	8	35	22	9	23	44	39	30	10
6	25	—	—	—	16. 17	9	36	23	10	24	45	40	31	11
7	26	—	1. 2	1	18. 19	10	37	24	11	25	46	41	32	12
8	27	1	—	2	20. 21	11	38	25	12	26	47	42	33	13
9	28	2	—	3	22. 23	12	39	26	13	27	48	43	34	14
1890	29	3	—	4	24. 25	13	40	27	14	28	49	44	35	15
	64.	65.	66.	67.	68.	69.	70.		71.	72.	73.		74.	75.

II. Zeitschriften Frankreichs.

	76.	77.	78.	79.	80.	81.	82.	83.	84.	
1840	—	24.	III. 17. 18	—	—	10. 11	8	—	—	—
1	III. 1—3	25. 26	19. 20	—	—	12. 13	9	—	—	—
2	4—6	27. 28	IV. 1. 2	—	—	14. 15	10	III. 1. 2	—	—
3	7—9	29. 30	3. 4	—	—	16. 17	11	3. 4	—	—
4	10—12	31. 32	5. 6	—	—	18. 19	12	5. 6	—	—
5	13—15	33. 34	7. 8	—	—	20. 21	13	7. 8	—	—
6	16—18	35. 36	9. 10	—	—	22. 23	14	9. 10	—	—
7	19—21	37. 38	11. 12	—	—	24. 25	15	11. 12	—	—
8	22—24	39. 40	13. 14	—	—	26. 27	16	13. 14	—	—
9	25—27	41. 42	15. 16	—	—	28. 29	17	15. 16	—	—
1850	28—30	43. 44	17. 18	—	—	30. 31	18	17. 18	—	—
1	31—33	45. 46	19. 20	—		32. 33	19	19. 20	—	—
2	34—36	47. 48	V. 1. 2		—	34. 35	20	21. 22	—	—
3	37—39	49. 50	3. 4	—	—	36. 37	21	23. 24	—	—
4	40—42	1. 2	5. 6	—	—	38. 39	22	25. 26	—	—
5	43—45	3. 4	7. 8	—	—	40. 41	23	27. 28	—	—
6	46—48	5. 6	9. 10		—	42. 43	24	29. 30	—	—
7	49—51	7. 8	11. 12	—	—	44. 45	25	31. 32	1	—
8	52—54	9. 10	13. 14	—	—	46. 47	26	33. 34	1	—
9	55—57	11. 12	15. 16		—	48. 49	27	35. 36	2	—
1860	58—60	13. 14	17. 18	—	—	50. 51	28	37. 38	2	—
1	61—63	15. 16	19. 20	—	—	52. 53	29	39. 40	3	—
2	64—66	17. 18	VI. 1. 2	—		54. 55	30	41. 42	4	—
3	67—69	19. 20	3. 4		—	56. 57	31	43. 44	5	—
4	IV. 1—3	21. 22	5. 6	I. 1. 2	—	58. 59	32	45. 46	6	II. 1
5	4—6	23. 24	7. 8	3. 4	—	60. 61	33	IV. 1. 2	7	2
6	7—9	25. 26	9. 10	5. 6		62. 63	34	3. 4	8	3
7	10—12	27. 28	11. 12	7. 8		64. 65	35	5. 6	9	4
8	13—15	29. 30	13. 14	9. 10		66. 67	36	7. 8	10	5
9	16—18	31. 32	15. 16	11. 12	—	68. 69	37	9. 10	11	6
1870	19—21	33. 34	17. 18	13. 14	—	70. 71	38	11. 12	12	7
1	22—24	35. 36	19. 20	15. 16	—	72. 73	39	13. 14	13	III. 1
2	25—27	37. 38	VII. 1. 2	17. 18	—	74. 75	40	15. 16	14	2
3	28—30	39. 40	3. 4	19. 20	1	76. 77	41	17. 18	15	3
4	V. 1—3	41. 42	5. 6	21. 22	2	78. 79	42	19. 20	16	4
5	4—6	43. 44	7. 8	23. 24	3	80. 81	43	21. 22	17	5
6	7—9	45. 46	9. 10	25. 26	4	82. 83	44	23. 24	18	6
7	10—12	47. 48	11. 12	27. 28	5	84. 85	—	25. 26	19	7
8	13—15	49. 50	13. 14	29. 30	6	86. 87	—	27. 28	20	8
9	16—18	1. 2	15. 16	31. 32	7	88. 89	—	29. 30	21	9
1880	19—21	3. 4	17. 18	33. 34	8	90. 91	—	V. 1. 2	22	10
1	22—24	5. 6	19. 20	35. 36	9	92. 93		3. 4	23	11
2	25—27	7. 8	VIII. 1. 2	37. 38	10	94. 95	—	5. 6	24	12
3	28—30	9. 10	3. 4	39. 40	11	96. 97	—	7. 8	—	—
4	VI. 1—3	11. 12	5. 6	41. 42	12	98. 99	—	9. 10	—	—
5	4—6	13. 14	7. 8	43. 44	13	100. 101		11. 12	—	—
6	7—9	15. 16	9. 10	45. 46	14	102. 103	—	13. 14	—	—
7	10—12	17. 18	11. 12	47. 48	15	104. 105	—	15. 16		—
8	13—15	19. 20	13. 14	49. 50	16	106. 107	—	17. 18	—	—
9	16—18	21. 22	15. 16	—	17	108. 109	—	19. 20	—	—
1890	19—21	23. 24	17. 18	—	18	110. 111	—	21. 22	—	—
	76.	77.	78.	79.	80.	81.	82.	83.	84.	

III. Zeitschriften Englands.

	85.	86.	87.		88.	89.	90.		91.	92.	93.	94.	95.
1840	—	—	a	b	—	—	—	—	— —	III.16. 17	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—	—	— —	18. 19	—	—	—
2	1	—	—	—	—	1	—	—	— —	20. 21	—	—	—
3	1	—	—	—	—	2	—	—	—	22. 23	—	4	—
4	2	—	—	—	—	3	—	—	— —	24. 25	—	—	—
5	3	—	—	—	—	4	—	—	— —	26. 27	—	—	—
6	4	—	—	—	—	5	—	—	— —	28. 29	—	—	—
7	5	—	—	—	—	6	—	—	— —	30. 31	—	—	—
8	6	—	—	—	—	7	—	—	— —	32. 33	—	—	—
9	7	—	1	—	—	8	—	—	— —	34. 35	—	—	—
1850	8	—	2	—	—	9	—	—	— —	36. 37	—	—	—
1	9	—	3	—	—	10	—	—	— —	IV. 1. 2	—	5	—
2	10	—	4	—	—	11	—	—	— —	3. 4	—	—	—
3	11	—	5	—	—	12	—	—	— —	5. 6	—	—	143
4	12	—	6	—	—	13	—	—	— —	7. 8	—	6	144
5	13	—	7	—	—	14	—	—	— —	9. 10	—	—	145
6	14	—	8	—	—	15	—	—	— —	11. 12	—	7	146
7	15	—	9	—	—	16	—	—	— —	13. 14	—	8	—
8	16	—	10	—	—	17	—	—	— —	15. 16	—	—	147
9	17	—	11	—	—	18	—	—	— —	17. 18	—	9	148
1860	—	—	12	—	—	II.1	—	—	— —	19. 20	1. 2	10	149
1	—	—	13	—	—	2	—	—	—	21. 22	3. 4	—	150
2	—	—	14. 15	—	—	3	—	—	— —	23. 24	5. 6	11	151
3	—	—	16	1	—	4	—	—	— —	25. 26	7. 8	12	152
4	—	—	17	2	—	5	1	—	— —	27. 28	9. 10	13	153
5	—	1	18	3	—	6	2	—	— —	29. 30	11. 12	14	154. 155
6	—	2	19	4	—	7	3	—	— —	31. 32	13. 14	—	156
7	—	3	20	5	—	8	4	—	— —	33. 34	15. 16	15	—
8	—	4	21	6	—	9	5	—	— —	35. 36	17. 18	16	157
9	—	5	22	7	—	10	6	—	— —	37. 38	19. 20	17	158
1870	—	6	23	8	—	11	7	—	— —	39. 40	21. 22	18	159. 160
1	—	7	24	9	—	III.1	8	II.1	— —	41. 42	23. 24	19	161
2	—	8	25	10	—	2	9	2	— —	43. 44	25. 26	20	161. 162
3	—	9	26	11	—	3	10	3	1. 2	45. 46	27. 28	21	162. 163
4	—	10	27	12	—	4	11	4	3. 4	47. 48	29. 30	22	163. 164
5	—	11	28	13	—	5	12	5	5. 6	49. 50	31. 32	23	165
6	—	12	29. 30	—	—	6	13	6	7. 8	V. 1. 2	33. 34	24	165. 166
7	—	13	31. 32	—	—	7	14	7	9. 10	3. 4	35. 36	25	166. 167
8	—	14	33. 34	—	—	8	15	8	11. 12	5. 6	37. 38	26. 27	167. 169
9	—	15	35. 36	—	—	9	16	III.1	13. 14	7. 8	39. 40	28. 29	168. 170
1880	—	16	37. 38	—	—	10	17	2	15. 16	9. 10	41. 42	30	171
1	—	17	39. 40	—	—	11	18	3	17. 18	11. 12	43. 44	31. 32	172
2	—	18	41. 42	—	1	12	19	4	19. 20	13. 14	45. 46	33	172. 173
3	—	19	43. 44	—	2	13	20	5	21. 22	15. 16	47. 48	34. 35	174
4	—	20	45. 46	—	3	14	21	6	23. 24	17. 18	49. 50	36. 37	174. 175
5	—	21	47. 48	—	4	15	22	7	25. 26	19. 20	51. 52	38	175
6	—	22	49. 50	—	5	16	23	8	27. 28	21. 22	53. 54	39. 40	176. 177
7	—	23	51. 52	—	6	17	—	—	29. 30	23. 24	55. 56	41. 42	177
8	—	24	53. 54	—	7	18	—	—	31. 32	25. 26	57. 58	43. 34	178
9	—	25	55. 56	—	8	19	—	—	33. 34	27. 28	59. 60	45	179
1890	—	26	57. 58	—	9	20	—	—	35. 36	29. 30	61. 62	46. 47	180
	85.	86.	87.		88.	89.	90.		91.	92.	93.	94.	95.

IV. Zeitschriften Amerikas.

	96.	97.	98.	99.	100.	101.	102.	103.	104.	105.	106.
1840	— —	—	—	—	5	37—39	—	—	—	—	—
1	— —	—	—	—	6	40. 41	—	—	—	—	—
2	— —	—	—	—	7	42. 43		—	—	—	—
3	— —	—	—	—	8	44. 45	—	—	—	—	—
4	— —	—	—	—	9	46. 47	—	—	—	—	—
5	1 —	—		—	10	48—50		—	—	—	—
6	— —	—	—	—	11	II. 1. 2		—	—	—	—
7	2 —	—	—	—	12. 13	3. 4	—	—	—	—	—
8	3 —	—	—	—	14	5. 6	—	—	—	—	—
9	4 —	—	—	—	15	7. 8	—	—	—	—	—
1850	5 —	—	—	—	16	9. 10	—	—	—	—	—
1	6 —	—	—	—	17	11. 12	—	—	—	—	—
2	7 —	—	—	—	18	13. 14	—	—	—	—	—
3	8 —	—	—	—	III. 1	15. 16	—	—	—	—	—
4	9	—	—	—	2	17. 18		—	—	—	—
5	10 —	—	—	—	3	19. 20	—	—	—	—	—
6	11 —	—	—	—	4	21. 22	—	—	—	—	—
7	12 —	—	—	—	5	23. 24	—	—	—	—	—
8	13 —	—	—	—	6	25. 26	—	—	—	—	—
9	14 —	—		—	7	27. 28		—	—	—	—
1860	II. 1. 2	—	—	—	8	29. 30	—	—	—	1	—
1	3. 4	—	—	—	9	31. 32	—	—	—	2. 3	—
2	5. 6	—	—	—	10	33. 34		—	—	4. 5	—
3	7. 8	—	—	—	11	35. 36	—	—	—	6. 7	—
4	9. 10	—	—	—	12	37. 38		—	—	8. 9	—
5	11. 12	—	—	—	13	39. 40	—	—	—	10. 11	—
6	13. 14	—	—	—	14	41. 42	1. 2	—	—	12. 13	—
7	15. 16	—	—	—	15	43. 44	3. 4	—	—	14. 15	—
8	17. 18	—	—	—	16	45. 46	5. 6	—	—	16. 17	—
9	19. 20	—	—	—	17	47. 48	7. 8	—	—	18. 19	—
1870	21. 22	—	1	—	18	49. 50	9. 10	—	—	20. 21	—
1	23. 24	—	2	—	19	III. 1. 2	11. 12	—	—	22. 23	—
2	25. 26	—	3	—	20	3. 4	13. 14	—	—	24. 25	—
3	27. 28	—	4	—	21	5. 6	15. 16	—	—	26. 27	—
4	29. 30	—	5	—	22	7. 8	17. 18	—	—	28. 29	—
5	31. 32	—	6	—	23	9. 10	19. 20	—	—	30. 31	—
6	33—35	—	7	—	24	11. 12	21. 22	—	—	32. 33	—
7	36. 37	—	—	—	25	13. 14	23. 24	—	—	34. 35	—
8	38. 39	—	—	—	26	15. 16	25. 26	—	—	36. 37	—
9	40. 41	—	—	1	27	17. 18	27. 28	—	1	38. 39	—
1880	42. 43	1	—	1. 2	28	19. 20	29. 30	—	2	40. 41	—
1	44. 45	2	—	2. 3	29	21. 22	31. 32	—	3	42. 43	—
2	46. 47	3	—	3. 4	30	23. 24	33. 34	—	4	44. 45	—
3	48. 49	4	—	4. 5	—	25. 26	35. 36	—	5	—	1
4	50. 51	5	—	5. 6	—	27. 28	37. 38	—	6	—	2
5	52. 53	6	—	6. 7	—	29. 30	39. 40	—	7	—	3
6	54. 55	7	—	7. 8	—	31. 32	41. 42	—	8	—	4
7	56. 57	8	—	9	—	33. 34	43. 44	1	9	—	5
8	58. 59	9	—	10	—	35. 36	45. 46	2	10	—	6
9	60. 61	10	—	11	—	37. 38	47. 48	3	11	—	7
1890	62. 63	11	—	12	—	39. 40	49. 50	4	12	—	8
	96.	97.	98.	99.	100.	101.	102.	103.	104.	105.	106.

V. Zeitschriften verschiedener Länder.

	107.	108.	109.	110.	111.	112.	113.	114.	115.
1840	24	—	—	6.7	—	—	VI. 5	—	—
1	25	—	—	8	—	—	—	—	—
2	26	—	—	9.10	—	—	—	—	—
3	27	—	—	1	—	—	—	—	—
4	28	—	—	2	—	—	—	—	—
5	29	—	—	3	—	—	6	—	—
6	II. 1	—	1—3	4	—	—	—	—	—
7	2	—	4—6	5	—	—	—	—	—
8	3	—	7—9	6	—	—	—	—	—
9	4	—	10—12	7	—	—	7. 8	—	—
1850	5	—	13—15	8	—	—	—	—	—
1	6	—	16—18	9	—	—	—	—	—
2	7	—	19—21	10	—	—	—	—	—
3	8	—	22—24	11	—	—	—	—	—
4	9	—	25—27	12	—	—	—	—	—
5	10	—	28—30	13	—	—	9	—	—
6	11	—	31—33	14	—	—	—	—	—
7	12	—	34—36	15	—	—	—	—	—
8	13	—	II. 1—3	16	—	—	10	—	—
9	14	—	4—6	17	—	—	VII. 1	—	—
1860	15	—	7—9	1. 2	—	—	2	—	—
1	16	—	10—12	3	—	—	3	—	—
2	17	—	13—15	4	—	—	4	—	1
3	18	—	16—18	5. 6	—	—	5. 6	—	2
4	19	—	19—21	7	—	—	7	—	3
5	20	—	22—24	8	—	—	8	—	4
6	21	1	25—27	9. 10	—	—	9	—	5
7	22	2	28—30	11	—	—	10	—	6
8	23	3	31—33	12	—	—	11	—	7
9	24	4	34—36	13	—	1	12. 13	—	8
1870	25	5	37—38	14	—	2	14. 15	—	9
1	26	6	40—41	15. 16	1	3	16	—	10
2	27	7	43—45	17	2	4	17. 18	—	11
3	28	8	46—48	18	3	5	19. 20	—	12
4	29	9	49—51	19	4	6	21	—	13
5	30	10	52—54	20	5	7	—	—	14
6	31	11	55—57	21	6	8	22	—	15
7	32	12	58—60	22. 23	7	9	23. 24	—	16
8	33	13	61—64	24	8	10	25	—	17
9	34	14	III. 1—2	25	9	11	26	—	18
1880	35	15	3. 4	26	10	12	27	—	19
1	36	16	5. 6	27	11	13	28. 29	—	20
2	37	17	7. 8	—	12	14	30	—	21
3	38	18	9. 10	28	—	15	31	1	22
4	39	19	11. 12	29	—	16	—	2	23
5	40	—	13. 14	—	—	17	32	3	24
6	41	20	15. 16	30	—	18	33. 34	4. 5	25
7	42	21	17. 18	31	—	19	35	6. 7	26
8	43	22	19. 20	32	—	20	—	8	27
9	44	23	21. 22	—	—	21	36	9	28
1890	45	—	23. 24	33	—	22	37	10. 11	—
	107.	108.	109.	110.	111.	112.	113.	114.	115.

Register.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

